



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Cyril HERRIER

préparée à l'unité de recherche UMR 6226
équipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
UFR Structure et Propriété de la Matière

**Fonctionnalisation et
structuration par
microscopie à force
atomique (AFM)
de surfaces de
silicium hydrogéné**

**Thèse soutenue à Rennes
le 28 avril 2011**

devant le jury composé de :

Charles COUGNON

Chargé de Recherche CNRS – Univ. Angers /
rapporteur

Hyacinthe RANDRIAMAHAZAKA

Professeur Univ. Paris 7 / *rapporteur*

Rabah BOUKHERROUB

Directeur de Recherche CNRS – IRI IEMN, Univ.
Lille 1 / *examineur*

Stéphane CORDIER

Directeur de Recherche CNRS – Univ. Rennes 1 /
examineur

Bruno FABRE

Directeur de Recherche CNRS – Univ. Rennes 1 /
directeur de thèse

Introduction générale.....	1
Fonctionnalisation et structuration de surfaces de silicium hydrogéné	6
1 - Introduction.....	7
2 – Le silicium monocristallin hydrogéné	7
A – Cristallinité du silicium	7
B – Hydrogénation du silicium	7
3 – Greffage de monocouches organiques sur silicium hydrogéné	10
A – Les monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers : SAM) sur surfaces.....	10
B – Hydrosilylation sur silicium hydrogéné	11
4 – Les méthodes lithographiques appliquées à la structuration de surfaces	14
A – Introduction	14
B – « Resist »	15
C – Transfert du motif	16
C-1 – Transfert négatif.....	16
C-2 – Transfert positif.....	17
5 – Techniques de lithographie	17
A – Lithographie en transmission.....	18
A-1 – Photolithographie	19
A-2 – Lithographie par flux de particules	20
A-3 – Lithographie par interférométrie.....	20
A-4 – Lithographie par impression	20
B – Lithographie focalisée	21
B-1 – Lithographie par LASER	21
B-2 – Lithographie par faisceau de particules	22
C – Récapitulatif	22
6 – Lithographie par microscopie à champ proche	23
A – La microscopie à force atomique (AFM)	23
B – Manipulation d’atomes et de molécules	25
C – Apport d’atomes et de molécules	25
D – Extraction d’atomes et de molécules.....	26
E – Substitution	27
F – Lithographie par d’autres types de sondes locales	27
G – Conclusion	28

7 – Conclusions.....	28
Oxydation localisée induite par AFM de surfaces de silicium modifié	42
1 - Introduction.....	43
2 – Mode opératoire	44
A – Préparation des surfaces de silicium modifié par une monocouche organique.....	44
A-1 – Conditions générales.....	44
A-2 – Hydrogénation du silicium	44
A-2-1 – Hydrogénation du silicium (100)	45
A-2-2 – Hydrogénation du silicium (111)	45
A-3 – Greffage covalent d’alcènes linéaires.....	46
B – Caractérisation des surfaces de silicium modifié par une monocouche alkyle	47
B-1 – Mouillabilité	47
B-2 – AFM en mode contact.....	48
C – Structuration des surfaces de silicium modifié par une monocouche alkyle.....	49
3 – Théorie de la croissance de films minces d’oxyde.....	50
A – Formalisme de Cabrera et Mott.....	51
B – L’effet des charges d’espace	54
C – Cinétique selon une loi de puissance	55
D – Cinétique selon une loi directement logarithmique	58
4 – Résultats	59
A – Les différents régimes de l’oxydation anodique locale.....	60
B – Comparaison entre les différents modèles cinétiques	62
C – Effet du taux d’humidité	66
D – Amélioration du profil de l’oxyde	67
5 – Automatisation du procédé de lithographie	69
A – Le scanner « Closed-Loop ».....	69
B – La vectorisation d’image	69
C – L’étape d’alignement.....	71
6 – Nanostructures de silicium hydrogéné dans une matrice organique	73
A – Nanostructures fonctionnelles sur surface de silicium modifié.....	73
B – Dissolution sélective de l’oxyde de silicium	73
7 – Conclusions.....	75
Dépôt métallique localisé sur surfaces de silicium nanostructuré	80
1 - Introduction.....	81

2 – Mécanisme réactionnel du dépôt métallique par déplacement galvanique	82
3 – Dépôt d'or par déplacement galvanique sur motifs de silicium hydrogéné créés par LAO d'une surface modifiée par une monocouche organique	86
4 – Amélioration de la sélectivité du dépôt métallique par déplacement galvanique	89
5 – Effet du potentiel électrochimique du métal mis en jeu dans le processus de dépôt par déplacement galvanique	91
6 - Conclusions.....	92
Contributions au développement de nouvelles surfaces de silicium fonctionnelles.....	96
1 - Introduction.....	97
2 – Immobilisation de clusters de molybdène sur surfaces de silicium	97
A – Greffage par complexation avec des ligands pyridine immobilisés sur silicium	99
B – Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X des surfaces de silicium modifié	100
C – Caractérisation par AFM des surfaces de silicium modifié	102
3 – Greffage covalent de nanotubes de carbone sur surfaces de silicium microstructuré.....	104
A – Microstructuration photochimique de surfaces de silicium	105
B – Greffage localisé de nanotubes de carbone.....	107
4 – Greffage covalent de molécules ferrocényles électroactives sur des surfaces de silicium.....	109
A – Synthèse du ferrocène substitué par une amine pour le greffage sur silicium modifié par une monocouche d'acide carboxylique	110
B – Nouvelle voie de fonctionnalisation de monocouche organique greffée sur surface de silicium.....	111
B-1 – Caractérisation par voltampérométrie cyclique des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives	112
B-2 – Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives	114
B-3 – Caractérisation par AFM des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives	116
C – Microstructuration du silicium par des motifs ferrocényles.....	117
D – Utilisation de l'AFM conducteur pour l'étude des propriétés de transport de charge des jonctions hybrides incorporant des unités ferrocényles.....	118
D-1 – Mesures locales de conductivité de surfaces de silicium modifiées par des unités ferrocényles.....	118
D-2 – Cartographie de conductance des surfaces de silicium microstructurées par des unités ferrocényles.....	121
5 – Conclusions.....	122
Conclusion générale.....	126

Introduction générale

Durant les dernières dizaines d'années, l'essor de la micro-électronique fut accompagné par la miniaturisation des composants. Par exemple, l'incorporation d'un grand nombre de transistors sur un même support a permis la révolution de la micro-informatique. En diminuant la taille de ces transistors, il est possible d'en intégrer davantage sur une surface égale. Les microprocesseurs n'en sont que plus performants : leur consommation énergétique diminue, ce qui leur évite de trop chauffer ; et ils peuvent alors fonctionner à des fréquences plus élevées, ce qui augmente leur vitesse de calcul.

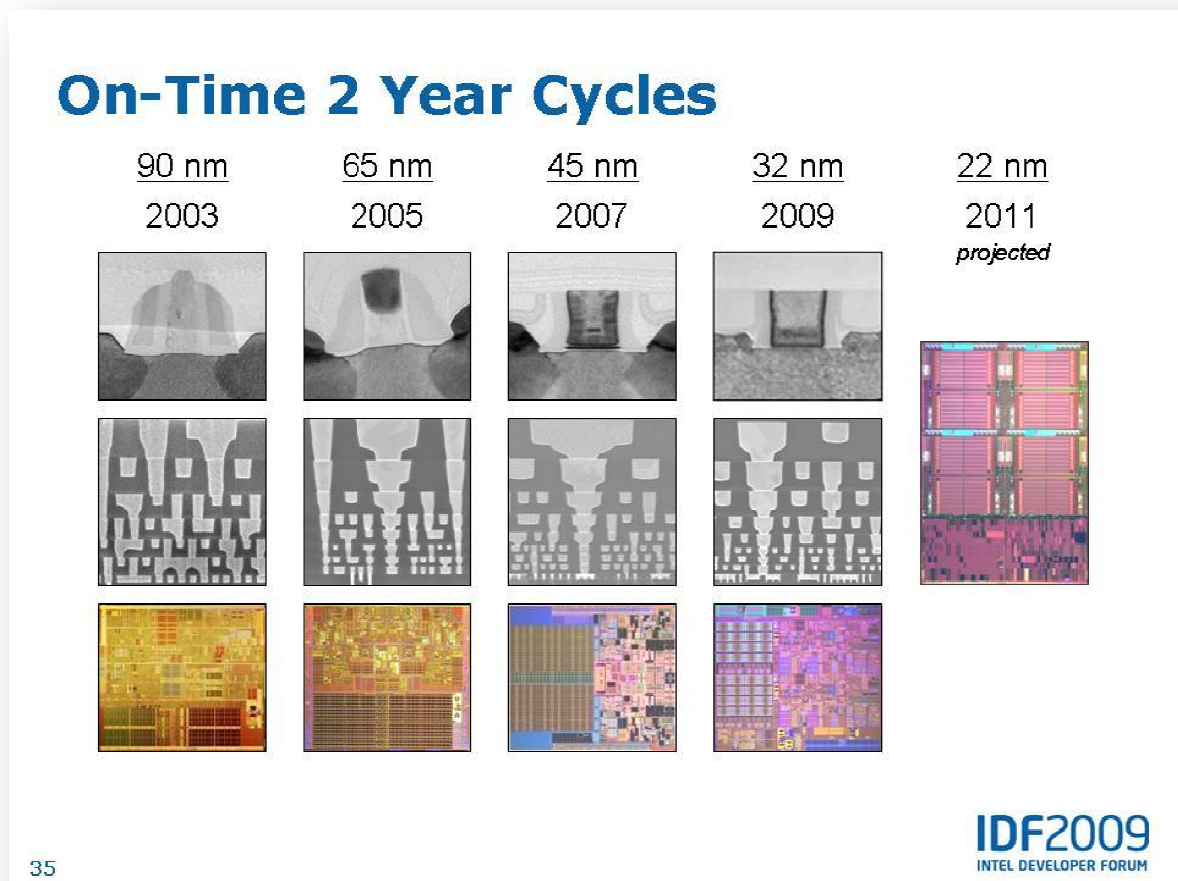


Figure 0-1 - Evolution des transistors et des microprocesseurs au début du XXIème siècle
 en haut : transistor vu en microscopie électronique
 au milieu : architecture transversale d'un microprocesseur vue en microscopie électronique
 en bas : photographie du circuit-intégré d'un microprocesseur – les formes rectangulaires représentent les transistors [1]

Depuis 2007, les premiers microprocesseurs ayant des transistors avec une finesse de gravure de 45 nm sont commercialisés. En 2009, les transistors sont gravés avec une résolution de 32 nm alors que la limite des 22 nm sera atteinte en 2011 (figure 0-1). En effet, les lois de Moore prédisent une limite dans la miniaturisation de ces technologies [2]. Une rupture technologique devrait alors se produire à

la fois dans les procédés (lithographie) [3-4] et dans les dispositifs (remplacement de la technologie MOSFET -transistor à effet de champ sur une architecture Métal-Oxyde-Semiconducteur- par une technologie toute organique, par exemple en passant par une technologie hybride Métal-Monocouche Organique-Semiconducteur).

Les dimensions des interactions avec la matière atteintes aujourd'hui ouvrent des verrous technologiques et scientifiques.

La miniaturisation des systèmes permet de les rendre plus portatifs, plus performants et moins coûteux en matière première et en énergie. Cette volonté de miniaturisation a été une force motrice du progrès scientifique et économique des 25 dernières années. A l'échelle nanométrique, les nano-objets comportent plus d'atomes à leur surface qu'en leur volume. A l'échelle macroscopique, ceci se traduit par des propriétés physico-chimiques uniques contrôlées par les phénomènes interfaciaux. Afin d'élaborer des objets et des systèmes nanométriques, les démarches de structuration descendantes (« Top-Down ») ont été les plus empruntées notamment dans la miniaturisation de l'électronique. Mais des phénomènes physiques, notamment quantiques, limitent son développement actuel. Les voies ascendantes (« Bottom-Up ») peuvent permettre de franchir cette limite. L'auto-assemblage notamment emprunte une démarche que la nature utilise pour obtenir les matériaux complexes que représentent les organismes vivants (figure 0-2).

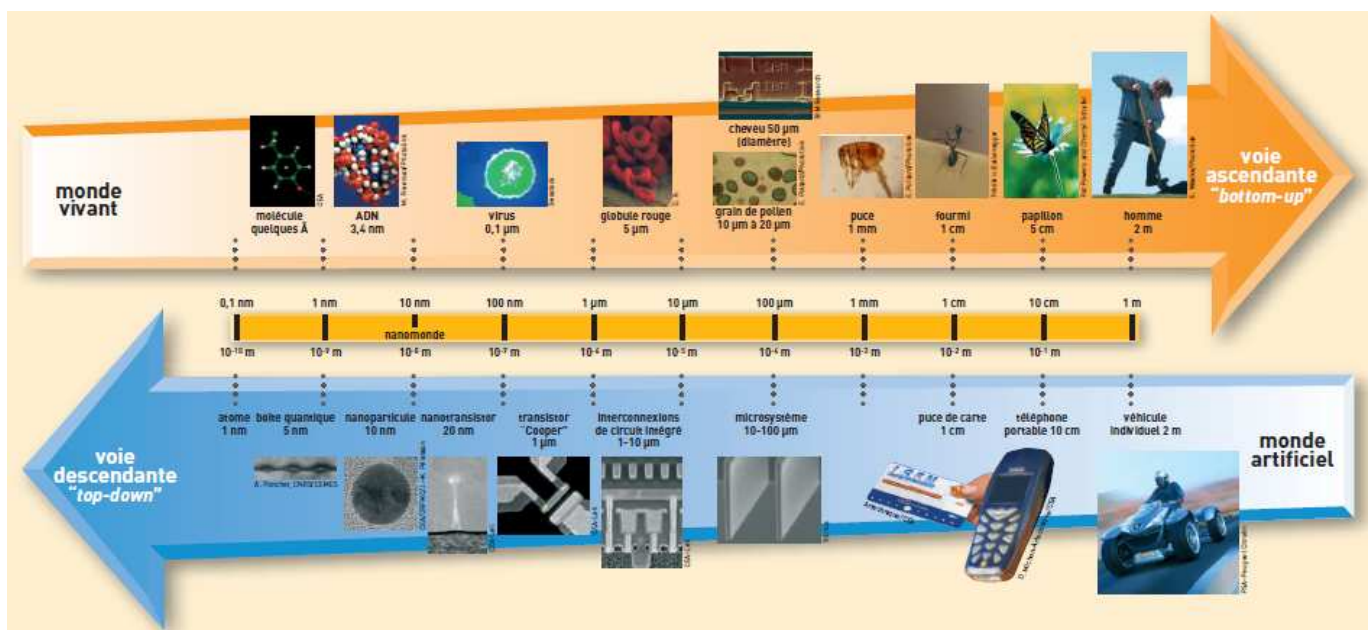


Figure 0-2 - échelle de taille et voie de structuration des organismes vivants et des objets artificiels [5]

Parmi les technologies développées dans les laboratoires de recherche, les surfaces fonctionnelles structurées ou non présentent une immense variété d'applications disponibles. Par exemple, l'électronique moléculaire est développée pour substituer les composants électroniques actuels par des nano-objets ou des molécules [6-7]. Le challenge étant de synthétiser des molécules pouvant jouer le rôle d'interrupteurs [8] ou d'opérateurs logiques [9] et de les intégrer à un circuit opérationnel [10-11]. D'autres applications sont aussi recherchées telles que la photovoltaïque [12], les capteurs chimiques [13] ou encore les applications biologiques [14-17].

De plus, l'échelle de manipulation atteinte permet d'accéder à l'observation de molécules individuelles et à l'étude de réactions chimiques entre deux molécules uniques. Ainsi, la microscopie à champ proche a permis de déterminer la chiralité de molécules [18], d'observer leur rotation [19] et d'identifier leur mode de vibration [20]. En outre, la manipulation de molécules individuelles a aussi permis de les modifier [21] ou de les faire réagir entre elles [22].

Ce travail s'inscrit dans la thématique de fonctionnalisation de surfaces de silicium. Le Microscope à Force Atomique (AFM) a été utilisé pour le contrôle et le suivi des modifications apportées à nos échantillons. L'utilisation d'une pointe conductrice nous a aussi permis de structurer les fonctionnalisations à une échelle nanométrique.

Le premier chapitre fait un état de l'art sur la préparation de surfaces de silicium hydrogéné et sur le greffage de monocouches organiques. Ensuite, après un aperçu des différentes techniques de structuration de surfaces, nous décrirons plus précisément l'utilisation des sondes des microscopes à champ proche comme outils de structuration de surfaces.

Le deuxième chapitre est consacré à la technique d'oxydation anodique locale (LAO) induite à l'aide d'une pointe conductrice sur des surfaces de silicium modifié par des monocouches organiques. Après la description du mode opératoire permettant d'obtenir nos substrats, la formation d'oxyde localement sous une pointe AFM conductrice sera étudiée en s'appuyant sur les modèles théoriques de croissance de films minces d'oxyde. Nous présenterons le contrôle assisté par ordinateur permettant de dessiner des motifs d'oxyde complexes sur nos substrats. Après dissolution de l'oxyde, cette technique a permis d'obtenir des motifs de silicium hydrogéné au sein d'une monocouche organique.

Le troisième chapitre est consacré à la croissance in-situ de nanoparticules métalliques localisées sur les motifs de silicium hydrogéné de résolution nanométrique obtenus par la technique décrite dans le chapitre deux.

Enfin le quatrième chapitre présente le développement de nouvelles surfaces de silicium fonctionnalisées par différents groupements spécifiques (clusters métalliques, nanotubes et groupements ferrocényles). Nous présenterons deux méthodes de structuration. Le microscope à force atomique est un outil de caractérisation non destructif pour l'étude de ces surfaces. L'utilisation de pointes conductrices permet aussi d'étudier leurs propriétés électroniques à une échelle nanométrique.

Références

1. ©. <http://www.intel.com>.
2. Normile D., *The End-Not Here Yet, But Coming Soon*. Science, 2001. **293**: p. 787.
3. Xia Y. and Whitesides G.M., *Soft Lithography*. Angew. Chem. Int. Ed., 1998. **37**: p. 550-575.
4. Xia Y., Rogers J.A., Paul K.E., and Whitesides G.M., *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*. Chem. Rev., 1999. **99**: p. 1823-1848.
5. ©, *Du monde macroscopique au nanomonde, ou l'inverse....* Clé CEA, 2005. **52**.
6. Tseng G.Y. and Ellenbogen C., *Toward Nanocomputers*. Science, 2001. **294**: p. 1293-1294.
7. Cahen D. and Hodes G., *Molecules and Electronic Materials*. Adv. Mater., 2002. **14**: p. 789-798.
8. Eigler D.M., Lutz C.P., and Rudge W.E., *An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope*. Nature, 1991. **352**: p. 600-603.
9. Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., and Dekker C., *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*. Science, 2001. **294**: p. 1317-1320.
10. Joachim C., Gimzewski J.K., and Aviram A., *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. Nature, 2000. **408**: p. 541-548.
11. Huang Y., Duan X., Cui Y., Lauhon L.J., Kim K.-H., and Lieber C.M., *Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks*. Science, 2001. **294**: p. 1313-1317.
12. Nozik A.J., *Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels*. Nano Lett., 2010. **10**: p. 2735-2741.
13. Crooks R.M. and Ricco A.J., *New Organic Materials Suitable for Use in Chemical Sensor Arrays*. Acc. Chem. Res., 1998. **31**: p. 219-227.
14. Scouten W.H., Luong J.H.T., and Stephen Brown R., *Enzyme or protein immobilization techniques for applications in biosensor design*. Trends Biotechnol., 1995. **13**: p. 178-185.
15. Zhang S., Yan L., Altman M., Lässle M., Nugent H., Frankel F., Lauffenburger D.A., Whitesides G.M., and Rich A., *Biological surface engineering: a simple system for cell pattern formation*. Biomaterials, 1999. **20**: p. 1213-1220.
16. Templin M.F., Stoll D., Schrenk M., Traub P.C., Vöhringer C.F., and Joos T.O., *Protein microarray technology*. Trends Biotechnol., 2002. **20**: p. 160-166.
17. Lee K.-B., Kim E.-Y., Mirkin C.A., and Wolinsky S.M., *The Use of Nanoarrays for Highly Sensitive and Selective Detection of Human Immunodeficiency Virus Type 1 in Plasma*. Nano Lett., 2004. **4**: p. 1869-1872.
18. Lopinski G.P., Moffatt D.J., Wayner D.D.M., and Wolkow R.A., *Determination of the absolute chirality of individual adsorbed molecules using the scanning tunneling microscope*. Nature, 1998. **392**: p. 909-911.
19. Gimzewski J.K., Joachim C., Schlitter R.R., Langlais V., Tang H., and Johannsen I., *Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing*. Science, 1998. **281**: p. 531-533.
20. Stipe B.C., Rezaei M.A., and Ho W., *Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy*. Science, 1998. **280**: p. 1732-1735.
21. Shigekawa H., Miyake K., Sumaoka J., Harada A., and Komiyama M., *The Molecular Abacus: STM Manipulation of Cyclodextrin Necklace*. J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**: p. 5411-5412.
22. Hla S.-W., Meyer G., and Rieder K.-H., *Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM: A New Dimension for Nano-Science and Technology*. ChemPhysChem, 2001. **2**: p. 361-366.

Chapitre I – Fonctionnalisation et structuration de surfaces de silicium hydrogéné

1 - Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le silicium comme substrat de prédilection pour l'étude de la fonctionnalisation moléculaire de surface. Nous verrons comment obtenir une surface de silicium hydrogéné atomiquement plane. Nous verrons ensuite comment greffer une monocouche organique à sa surface dans le but d'obtenir des surfaces fonctionnelles. Ensuite, après un aperçu des différentes techniques de structuration de surface, nous détaillerons l'utilisation de microscopes à champ proche pour la nano-structuration de surfaces de silicium.

2 - Le Silicium monocristallin hydrogéné

A – Cristallinité du silicium

Le silicium monocristallin est le matériau de prédilection de l'industrie micro-électronique. Sa grande pureté et ses propriétés semi-conductrices présentent aussi un grand intérêt dans les laboratoires. Les galettes (« wafers ») de silicium sont obtenues par découpe dans des monocristaux de haute pureté. La découpe s'effectue suivant deux plans cristallins. Les « wafers » d'orientation cristalline (100) sont les plus utilisés dans l'industrie électronique, alors que ceux d'orientation cristalline (111) permettent d'obtenir des surfaces idéalement planes conduisant à des structures de surface très ordonnées. En effet, contrairement au silicium (100), la dissolution anisotrope de la couche d'oxyde native du « wafer » (111) dans une solution de NH_4F présente l'avantage d'accéder à des surfaces hydrogénées présentant des terrasses atomiquement planes et des liaisons monohydrures Si-H toutes perpendiculaires à la surface [1]. Ces surfaces peuvent alors être considérées comme modèles pour le greffage de monocouches alkyles compactes et organisées.

B - Hydrogénation du silicium

Le silicium utilisé dans la production de dispositifs électroniques doit être extrêmement propre car les propriétés électroniques de la surface sont extrêmement sensibles aux défauts et à la présence d'oxyde dont l'élimination est influencée par la présence de contaminants. Il est impératif d'obtenir

des surfaces modèles sans oxyde pour observer l'influence d'un couplage électronique direct entre le silicium et sa fonctionnalisation organique. Pour cela, le silicium subit tout d'abord une série de sonications dans différents solvants de haute pureté (acétone MOS, éthanol MOS, eau ultra-pure) pendant 10 minutes chacun, afin d'éliminer tout agrégat de surface et de la dégraisser. Ensuite, les surfaces sont décontaminées par trempage dans une solution « piranha » (H_2O_2 30% VLSI : H_2SO_4 96% VLSI – 1:3 – V:V) à 100°C pendant 30 minutes, puis abondamment rincées à l'eau ultra-pure (Elga – $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

L'hydrogénation du silicium peut se faire thermiquement sous ultra-vide ou bien chimiquement par trempage dans une solution d'acide fluorhydrique. Typiquement, la couche d'oxyde sur le silicium (100) peut être décapée par trempage dans une solution HF 2% pendant 2 minutes. Néanmoins la surface obtenue est rugueuse à l'échelle atomique ($R_{\text{rms}} = 0,1 \text{ nm}$) et non ordonnée comme le montre la présence de dihydrures en surface (figure I-1). Par contre, le décapage de surface de silicium (111) dans une solution de NH_4F 40% dégazée sous argon pendant 15 minutes permet d'obtenir des terrasses atomiquement planes ($R_{\text{rms}} < 0,05 \text{ nm}$) présentant uniquement des monohydrures perpendiculaires à la surface (figure I-2).

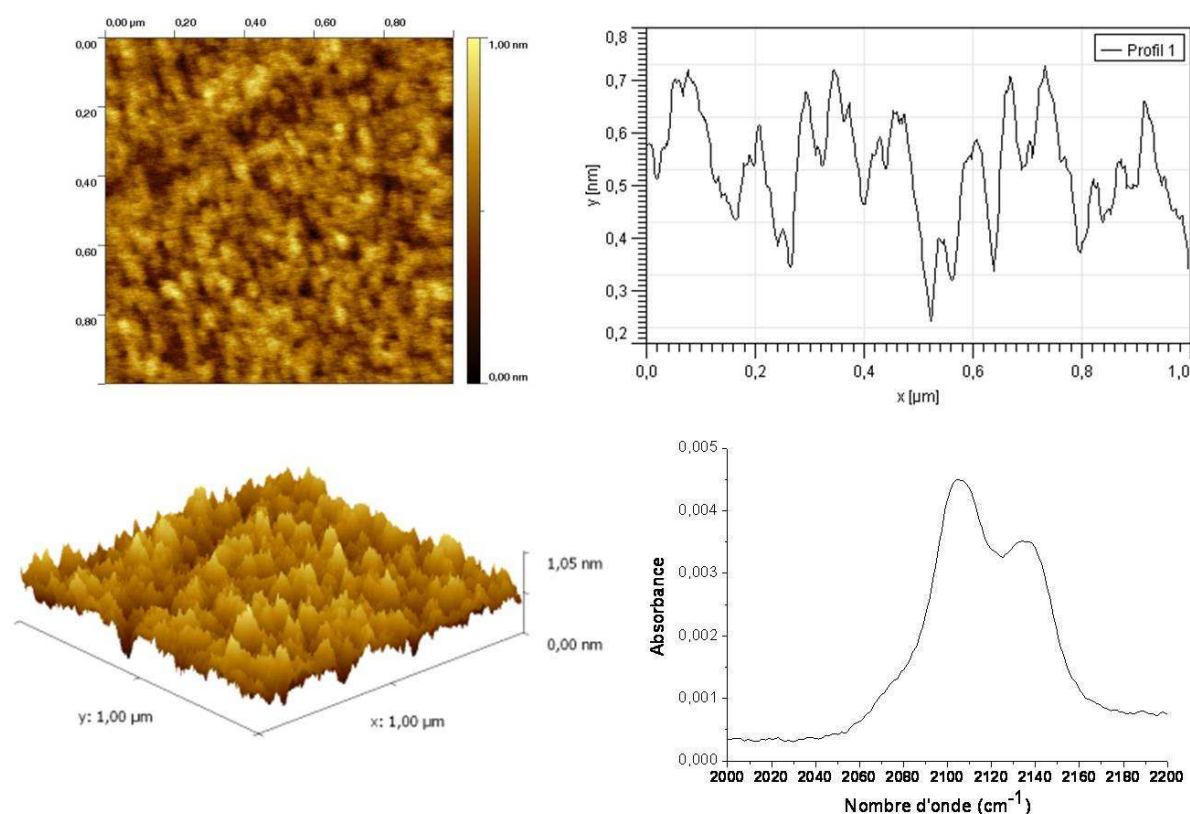


Figure I-1 - Silicium (100) hydrogéné
à gauche : Topographie AFM 2D et 3D - en haut à droite : profil de la topographie
en bas à droite : spectre d'absorption ATR-FTIR entre 2000 et 2200 cm^{-1} représentant les vibrations $\nu(\text{Si-H}_2)$

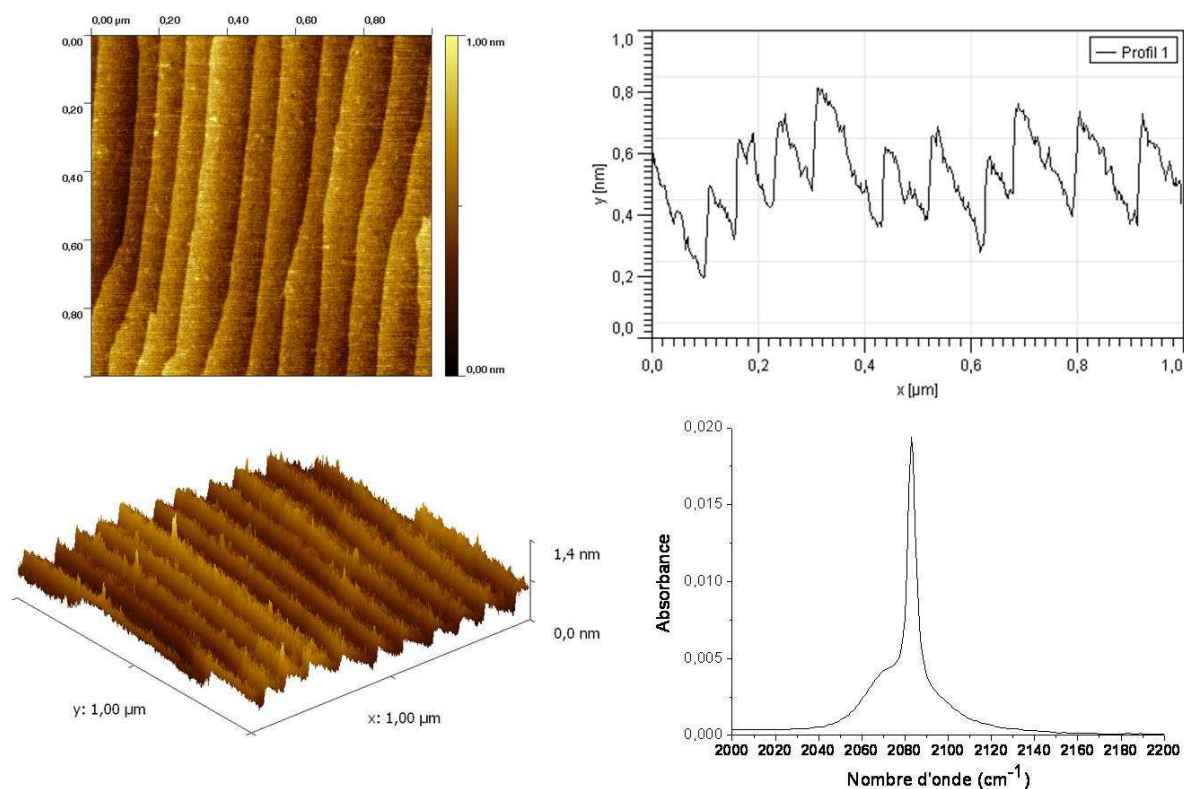


Figure I-2 - Si (111) hydrogéné
à gauche : Topographie AFM 2D et 3D - en haut à droite : profil de la topographie
en bas à droite : spectre d'absorption ATR-FTIR entre 2000 et 2200 cm^{-1} représentant les vibrations $\nu(\text{Si-H})$

Le mécanisme d'hydrogénation du silicium est encore étudié mais peut être décrit de manière non exhaustive de la manière suivante : en premier lieu, la couche d'oxyde est très rapidement dissoute par les ions fluorures, laissant apparaître l'interface Si/SiO₂ atomiquement rugueuse mais passivée par une monocouche hydrogène. Ensuite, dans une solution de pH ≥ 8 (pH_{NH₄F} ≈ 9) la dissolution du silicium est catalysée par les ions hydroxydes. Ceux-ci réagissent préférentiellement avec les atomes de silicium les moins stables (i.e. les moins liés à d'autres atomes de silicium, i.e. les di- et tri-hydrures) entraînant la rapide dissolution de ces atomes de silicium par les ions fluorures. Cette réaction se propage anisotropiquement sur la surface, faisant apparaître des terrasses atomiquement planes possédant des liaisons Si-H perpendiculaires à la surface [2-3]. Il est important que la solution de NH₄F soit exempte de tout oxygène dissous car celui-ci réagit avec la surface, déstabilisant des atomes de silicium. La dissolution anisotropique par le fluorure d'ammonium et la nature cristallographique du silicium entraîne alors la formation de piqûres triangulaires [4-5].

Les surfaces hydrogénées obtenues sont stables à l'air pendant quelques minutes, ce qui permet de les manipuler pour les modifier chimiquement, par exemple pour y greffer des monocouches organiques. L'interface Si/monocouche organique obtenue est alors idéale car atomiquement plane, ordonnée, sans défaut et sans oxyde.

3 – Greffage de monocouches organiques sur silicium hydrogéné

A – Les monocouches auto-assemblées (Self-Assembled Monolayers : SAM) sur surfaces

L'auto-organisation moléculaire est un processus remarquable de structuration de la matière. L'organisation spontanée de la matière n'est un phénomène ni anodin ni trivial. En effet, l'énergie d'un système organisé est supérieure à celle d'un même système désorganisé, l'entropie favorisant la désorganisation d'un système isolé. L'auto-assemblage consiste en l'auto-organisation spontanée d'entités moléculaires identiques, guidé par les forces intermoléculaires (liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals...), et conduit à la formation de structures très ordonnées aux propriétés uniques [6-7]. Les monocouches auto-assemblées ont été largement étudiées sur des surfaces d'or [8-10]. Les chaînes alkyles terminées par un atome de soufre sont connues pour très bien s'organiser sur des surfaces d'or du fait de la faible liaison thiol-or qui permet la diffusion de la molécule sur la surface. Mais ce genre de dispositif n'est pas robuste (i.e. non résistant à des rinçages et aux ultrasons) et présente de nombreux défauts. Les oxy- et halogéno-silanes peuvent eux s'auto-assembler sur des surfaces de verre ou d'oxyde métallique [11-14]. La réaction est spontanée mais les applications disponibles sont limitées par le caractère isolant du substrat. De plus, l'organisation de la couche est souvent limitée par la réactivité intermoléculaire des silanes mis en jeu [15]. Enfin, le greffage d'alcène terminal sur des surfaces de silicium hydrogéné par hydrosilylation a été découvert par Chidsey et son équipe [16] (figure I-3). Il est alors possible d'obtenir des surfaces fonctionnelles homogènes [17]. De plus, cette méthode est compatible avec de nombreuses techniques de lithographie qui permettent d'obtenir des structures élaborées et des surfaces multifonctionnelles. Les applications accessibles par ces monocouches auto-assemblées sont très diverses : biologie [18-19], mouillabilité [20-21], capteurs chimiques [22] et électronique moléculaire [23-26].

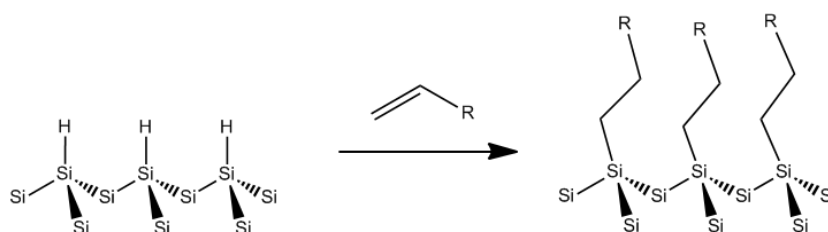


Figure I-3 - Greffage d'une monocouche organique par hydrosilylation d'alc-1-ènes

B – Hydrosilylation sur silicium hydrogéné

Il existe de nombreuses voies d'hydrosilylation de surfaces de silicium hydrogéné [27]. Elles permettent toutes d'obtenir le greffage covalent de monocouches organiques par la formation d'une liaison interfaciale Si-C à partir le plus souvent d'alc-1-ènes mais aussi d'alc-1-ynes [28-31]. Les méthodes les plus anciennement utilisées nécessitent l'utilisation d'alcènes purs et sont activées par chauffage ou à l'aide d'un initiateur radicalaire et peuvent être catalysées par un acide de Lewis. Plus récemment, l'utilisation de réactifs dilués dans des solvants à haut point d'ébullition (e.g. mésitylène) et la voie photochimique UV ont permis également d'accéder, dans des conditions plus douces et moins coûteuses, à des monocouches organiques de très bonne qualité [32-34]. L'utilisation d'organomagnésien [35] ou de la voie électrochimique [36-37] a été exploitée avec succès pour le greffage de diverses molécules.

Quelle que soit la méthode choisie, le processus de greffage est un processus radicalaire comme le montre le suivi in-situ de la réaction par STM [38]. Néanmoins, l'initiation du processus à la surface du silicium dépend de la méthode. On peut distinguer la formation d'un radical Si• issu du clivage d'une liaison Si-H par un initiateur radicalaire ou par un rayonnement UV (figure I-4 a), de l'apparition d'un exciton de surface (paire électron/trou) par excitation thermique ou simplement par la lumière visible [39-40] (figure I-4 b). Ensuite, la liaison Si-C se forme soit par attaque radicalaire (voie a) soit par attaque nucléophile (voie b), l'électron radicalaire se déplaçant sur le carbone en β . Ce radical peut extraire un hydrogène adjacent sur la surface, créant un silicium radicalaire qui conduira la propagation de la réaction sur la surface.

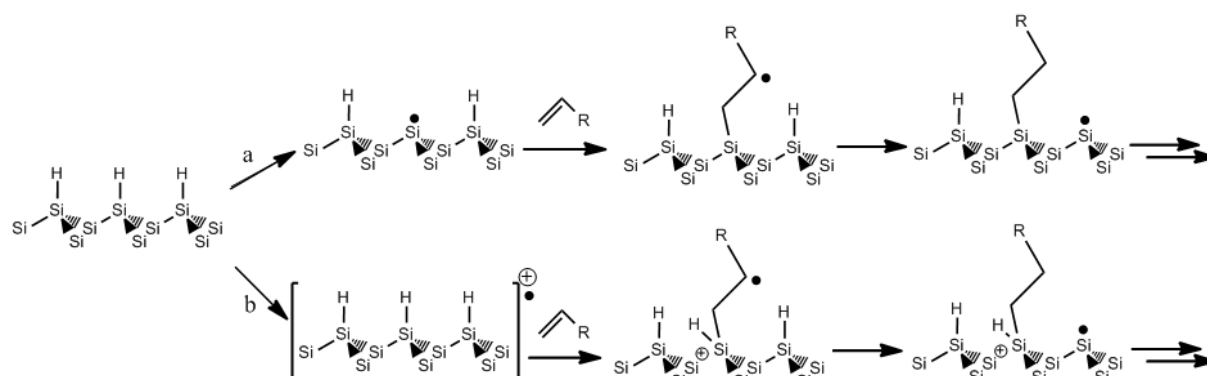


Figure I-4 - Mécanisme proposé pour l'hydrosilylation d'alcène sur silicium hydrogéné

a : mécanisme radicalaire par activation photochimique (UV) ou chimique (initiateur radicalaire)

b : mécanisme par exciton de surface (paire électron/trou) par activation thermique ou photochimique (lumière visible)

Il est important de remarquer que le taux de substitution de liaisons Si-H maximal obtenu est autour de 50-55% [16, 41-42] pour le greffage d'alcènes et de 60-65% [29] pour le greffage d'alcynes. Ce qui signifie que 40-45% ou 35-40% des liaisons Si-H potentiellement réactives sont encore présentes à la surface du silicium. La monocouche doit être suffisamment compacte et de bonne qualité pour ralentir la pénétration de molécules d'oxygène ou d'eau afin d'éviter l'oxydation de la surface à partir de ces sites restants [43].

Cette méthode de greffage permet d'obtenir des surfaces fonctionnelles en une ou plusieurs étapes. Si la chaîne présente une fonctionnalité terminale (alc-1-ène ou alc-1-yne ω -fonctionnalisé), celle-ci se retrouve en surface après greffage. La méthode de greffage employée doit prendre en compte la bi-fonctionnalisation de la chaîne [44]. Par exemple, sous activation thermique, il est possible de greffer les alcools, aldéhydes et cétones sur le silicium par la création de liaisons Si-O-C. Sous activation photochimique, seul le greffage par la liaison insaturée terminale est favorisé. Pour obtenir une surface fonctionnalisée par des groupements acides à partir d'acide alc-1-énoïque, il faut donc privilégier la voie photochimique à la voie thermique [45]. Une autre méthode consiste à effectuer un greffage en plusieurs étapes, en utilisant un groupement protecteur de la fonction désirée en surface. Dans le cas d'une surface acide, il est possible de l'obtenir par greffage d'un ester d'alc-1-ène. Après greffage, la fonction acide est obtenue par un traitement de la surface par du tertiobutylate de potassium (0,25 M dans le diméthylsulfoxyde) puis par de l'acide chlorhydrique (1 M) (figure I-5).

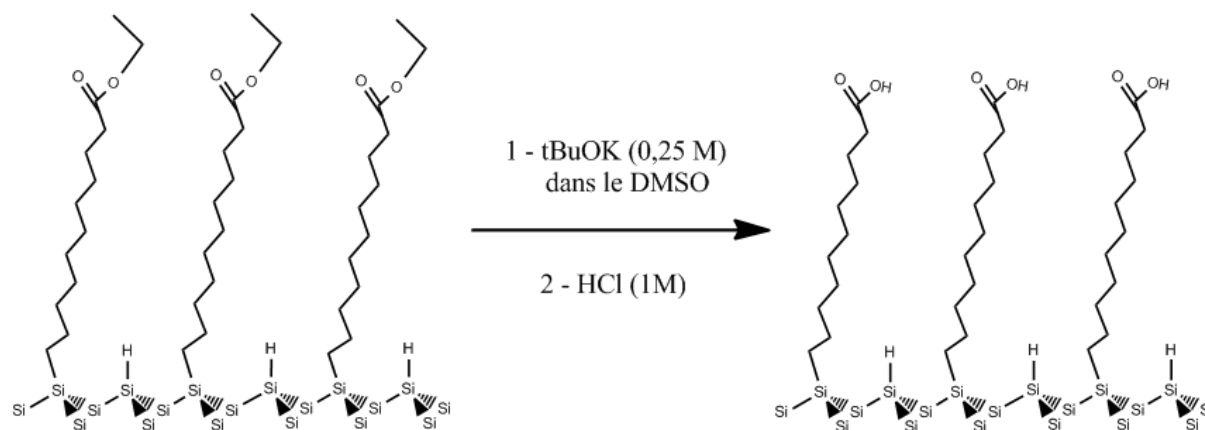


Figure I-5 – Préparation d'une monocouche acide à partir d'ester carboxylique par déprotection de la fonction ester par un traitement de la surface avec le tertiobutylate de potassium (15min) puis par l'acide chlorhydrique (15min)

De plus, il faut noter que le groupement fonctionnel terminal peut-être très encombrant. Il ne favorise donc pas une bonne compacité de la monocouche. Deux stratégies sont alors possibles : soit

il s'agit de greffer simultanément des chaînes ω -fonctionnalisées et des chaînes alkyles moins encombrées. En pratique, il s'agit d'activer la réaction en présence d'un mélange alc-1-ène ω -fonctionnalisé/alc-1-ène dans différentes fractions molaires. L'expérience démontre que le rapport molaire en surface après greffage est quasiment identique au rapport en solution (figure I-6) [46].

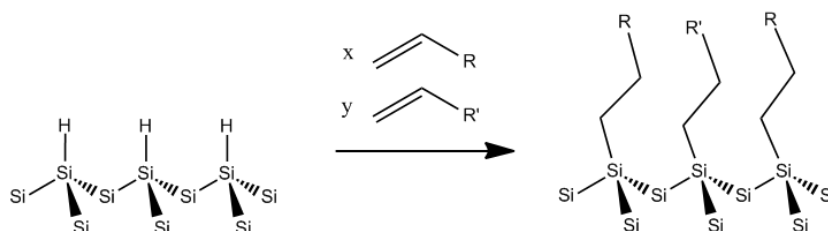


Figure I-6 – Greffage d'une monocouche organique mixte à partir d'un mélange d'alcène

Soit la fonctionnalisation s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, il s'agit de former la monocouche par greffage d'acide alc-1-énoïque ou par un mélange d'acide alc-1-énoïque/alcène. Cette première étape présente un double avantage : le greffage de chaînes peu encombrées permet d'obtenir une monocouche suffisamment compacte et bien organisée pour permettre une bonne protection de la surface de silicium. De plus, le taux de couverture de la fonctionnalité finale est modulable par la proportion de fonctionnalité acide en surface. Il est ensuite possible d'effectuer un couplage peptidique permettant de coupler une fonction amine à une fonction acide [47]. Ce couplage s'effectue en transformant les fonctions acides en esters activés par l'action du 1-ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC – 0,2 M) et de la N-Hydroxysuccinimide (NHS – 0,1 M). Le groupement N-Hydroxysuccinimide de l'ester formé est un bon groupe partant face à un groupement amine. Il est alors possible de greffer un groupement fonctionnel pourvu d'une fonction amine servant de lien avec la surface (figure I-7) [48].

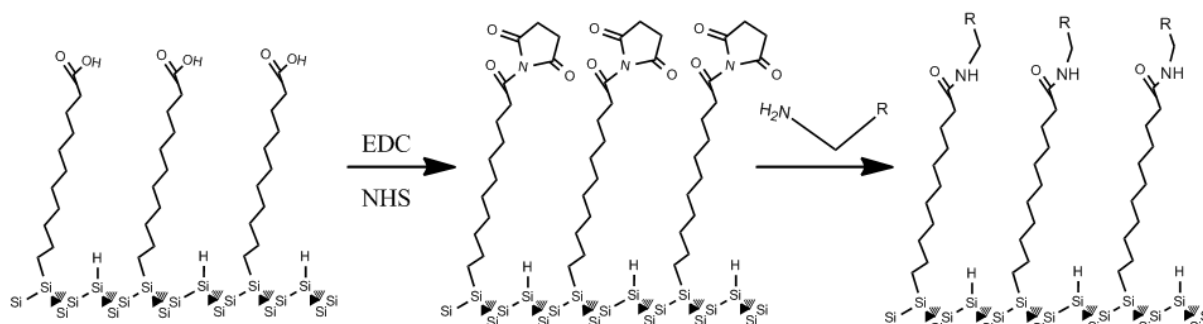


Figure I-7 – Couplage peptidique entre les fonctionnalités acides et amines par l'intermédiaire de l'ester activé N-hydroxysuccinimide

Nous verrons l'application de ces méthodes de greffage pour obtenir de nouvelles surfaces fonctionnelles dans les chapitres suivants, en particulier avec l'immobilisation de clusters métalliques et de groupements redox sur des surfaces de silicium. Nous étudierons aussi la structuration de fonctionnalisations hétérogènes notamment pour l'immobilisation structurée de nanotubes de carbones. Les différentes méthodes de structuration de surface sont maintenant présentées dans la suite de ce chapitre.

4 – Les méthodes lithographiques appliquées à la structuration de surfaces

A – Introduction

Méthode inventée par Aloys Senefelder en 1798, la lithographie utilisait des contrastes hydrophiles/hydrophobes sur des surfaces calcaires. Cette roche poreuse était imprégnée d'eau et les dessins étaient effectués à l'aide d'une encre grasse. Il suffisait ensuite de déposer un papier pour y transférer le dessin. La lithographie utilise donc une différenciation chimique de la surface, contrairement à l'imprimerie qui utilise le relief comme moyen de transférer une information d'une surface à une autre.

Au cours du siècle dernier, la lithographie a été largement développée pour la micro-électronique, le procédé de fabrication de circuits imprimés étant un procédé purement lithographique. Ensuite, la miniaturisation des composants a permis l'obtention de circuits intégrés eux aussi fabriqués par des procédés de lithographie. Aujourd'hui, la lithographie est utilisée pour des applications allant de l'électronique moléculaire [49] à des applications pour la biologie [50] et permet d'obtenir des structures de résolution nanométrique. Les substrats de prédilection sont, en adéquation avec l'application désirée, soit conducteurs (or), semi-conducteurs (silicium) ou isolants (verres de silice).

Les techniques de lithographie actuelles utilisent un « resist » dans lequel sera inscrit le motif souhaité. Après transfert du motif sur la surface, le « resist » est souvent éliminé. Il existe différentes stratégies de transfert du motif. Un transfert positif correspond à un ajout de matière dans les zones découvertes de la surface alors que le transfert négatif correspond à une élimination de matière dans les zones non-protégées par le « resist ». Une architecture complexe peut être obtenue en utilisant successivement cette technique. (Ex : pour les microprocesseurs, 7 à 9 couches lithographiées sont nécessaires – voir figure 0-1).

B – « Resist »

Le « resist » ou « photoresist » est appelé ainsi pour des raisons historiques. En effet, les techniques de photolithographie employées dans l'industrie électronique utilisent une résine photosensible pour inscrire les schémas des circuits imprimés. Cette résine est facilement retirée de la surface par dissolution dans un solvant. On peut distinguer deux types de « resist » : les « resist » positifs sont dégradés dans les zones éclairées alors que la lumière permet de réticuler un « resist » négatif (voir figure I-8).

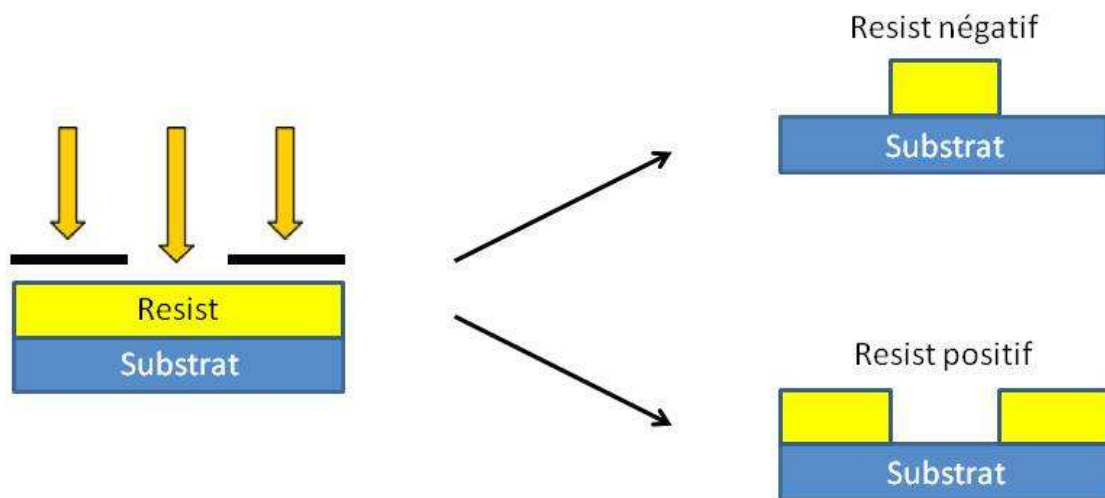


Figure I-8 - Développement d'une résine photosensible après irradiation

en haut : cas d'une résine dite négative

en bas : cas d'une résine dite positive

Avec le développement des techniques de micro- et nanolithographie, de nouveaux matériaux sont apparus tels que SiO_2 (inorganique), BaTiO_3 (inorganique ferroélectrique) [51], polyméthacrylate de méthyle (PMMA - organique) [52]... Lors de la structuration par microscopie à champ proche (STM/AFM), le « resist » le plus couramment utilisé est une monocouche organique [53-56] ; la couche de passivation hydrogénée sur Si peut aussi être assimilable à un « resist » [57-60]. Il faut remarquer que cette couche ne sera pas toujours supprimée après transfert et sera donc intégrée dans le dispositif.

C – Transfert du motif

L'étape de transfert est aussi cruciale que l'étape de lithographie elle-même. Elle consiste à convertir les motifs inscrits dans le « resist » en structures fonctionnelles. Il faut pour cela utiliser une stratégie qui gardera les caractéristiques du motif. Il existe deux types de stratégie de transfert : les transferts négatifs qui éliminent de la matière et les transferts positifs qui ajoutent de la matière. Après transfert, il est possible et parfois nécessaire de retirer le « resist », en le solubilisant dans un solvant par exemple (figure I-9).

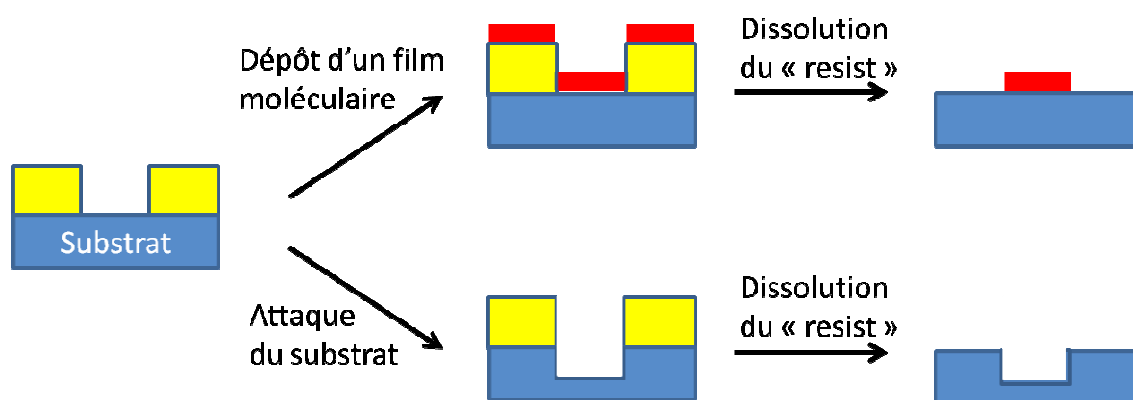


Figure I-9 - Stratégies de transfert
 en haut : transfert positif par « Lift-Off »
 en bas : transfert négatif par gravure sèche

C – 1 – Transfert négatif

On peut discerner deux types de transfert négatif couramment employés : la gravure sèche et la gravure humide. La gravure sèche s'effectue sous vide et sous un bombardement d'ions (IBE – Ion Beam Etching) ou alors à l'aide d'un plasma radiofréquence (RIE – Reactive Ion Etching) [61]. Par ces techniques, les zones non protégées du substrat sont gravées d'une profondeur qui peut être contrôlée par le temps d'exposition par exemple.

La gravure humide s'effectue en plongeant l'échantillon dans un milieu corrosif pour le substrat mais inerte pour la résine. Le principal inconvénient de cette méthode pour conserver les dimensions des motifs inscrits provient de la nature isotropique de l'attaque du substrat. Ainsi, une gravure isotropique peut élargir le motif initial, ce qui peut même entraîner une perte de certains détails

(figure I-10). Il est donc souvent nécessaire de choisir les réactifs permettant une attaque anisotrope du substrat.

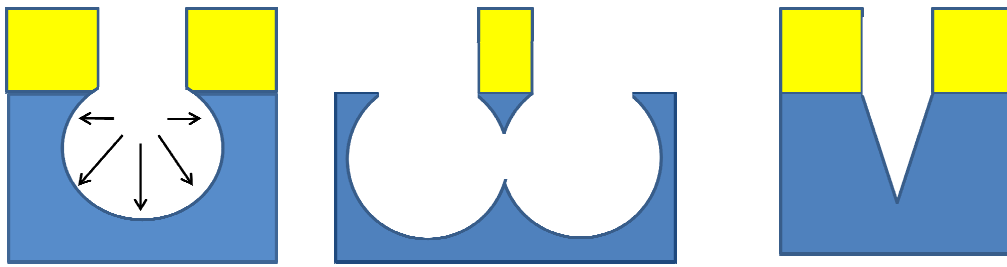


Figure I-10 - Transfert du motif vers le substrat, cas de la gravure humide

à gauche : gravure isotropique avec élargissement du motif

au milieu : gravure isotropique avec perte du motif

à droite : gravure anisotropique conservant la résolution du motif

C - 2 – Transfert positif

Le but des transferts positifs est d'exploiter les lacunes dessinées dans le « resist » pour y déposer ou y faire croître de la matière en contact avec le substrat.

La technique dite « lift-off » consiste à déposer un film du matériel souhaité sur l'ensemble de la surface. Ensuite, en retirant le « resist » (par dissolution par exemple), il restera de la matière uniquement là où elle est en contact avec le substrat. Cette technique est très simple et versatile, pourvu que le matériel à déposer soit inerte vis-à-vis du « resist » dans les conditions de dépôt (sous vide et suivant la température, dans le cas de dépôt en phase gazeuse).

Il est aussi possible de faire croître par voie électrochimique de la matière en plongeant le substrat recouvert du « resist » structuré dans un bain d'électrolyte et en appliquant un potentiel à l'échantillon. La croissance ne se produira alors que là où la surface est à nue, en contact direct avec l'électrolyte. Le « resist » n'est alors pas obligatoirement retiré.

5 - Techniques de lithographie

Les techniques de lithographie peuvent être répertoriées par le type d'interaction mis en jeu pour modifier la couche sensible. On parle ainsi de lithographie optique lorsqu'un rayonnement

électromagnétique est mis en jeu, ou bien de lithographie électronique si un faisceau d'électron est utilisé. Une autre caractéristique importante est la façon dont sont dessinés les motifs : on distingue la voie parallèle de la voie séquentielle.

La voie parallèle utilise un masque dans lequel est reproduit l'ensemble du motif souhaité. Ainsi, l'ensemble de la surface est simultanément structuré, de la même façon qu'une image se projette sur un écran à travers un transparent. Il est facile de comprendre que l'avantage de cette technique est sa rapidité à modifier l'ensemble d'une surface. De plus le masque peut être réutilisé un très grand nombre de fois.

Les masques sont généralement fabriqués de façon séquentielle. Néanmoins, l'utilisation de l'auto-assemblage de petites particules, voire de molécules [62], permet d'obtenir facilement des motifs périodiques ayant une résolution nanométrique [19].

La voie séquentielle consiste à modifier la surface point par point. Par analogie, c'est le même principe que dans l'écriture à main levée ou l'ensemble du trait composant chaque mot doit être parcouru. Il est alors évident que cette méthode est beaucoup plus lente. Néanmoins, elle ne nécessite aucun masque.

Dans l'industrie, la méthode parallèle est la plus utilisée. Mais les masques sont souvent fabriqués par la méthode séquentielle. Les différentes techniques sont caractérisées par leur résolution (e.g. plus petit motif possible à obtenir) et leur vitesse d'écriture (e.g. aire exposée par unité de temps) (voir récapitulatif en fin de cette partie 5).

A - Lithographie en transmission

Les techniques de lithographie en transmission utilisent la voie parallèle pour dupliquer le motif dans la couche sensible. Au cours de ces techniques, une large surface est simultanément exposée à un rayonnement (UV, RX...) ou un flux de particules chargées (électrons, ions..) à travers un masque transparent inscrit de motifs absorbants. Alors, le rayonnement incident dégrade ou insole la couche sensible seulement dans les zones non recouvertes. Il est possible de distinguer les techniques en transmission en proximité ou en contact de celles par projection (figure I-11). Les techniques en proximité ou en contact reproduisent le motif à la même échelle, alors que les techniques par projection, à l'aide d'un système optique, peuvent réduire le motif d'un rapport de 5 à 20.

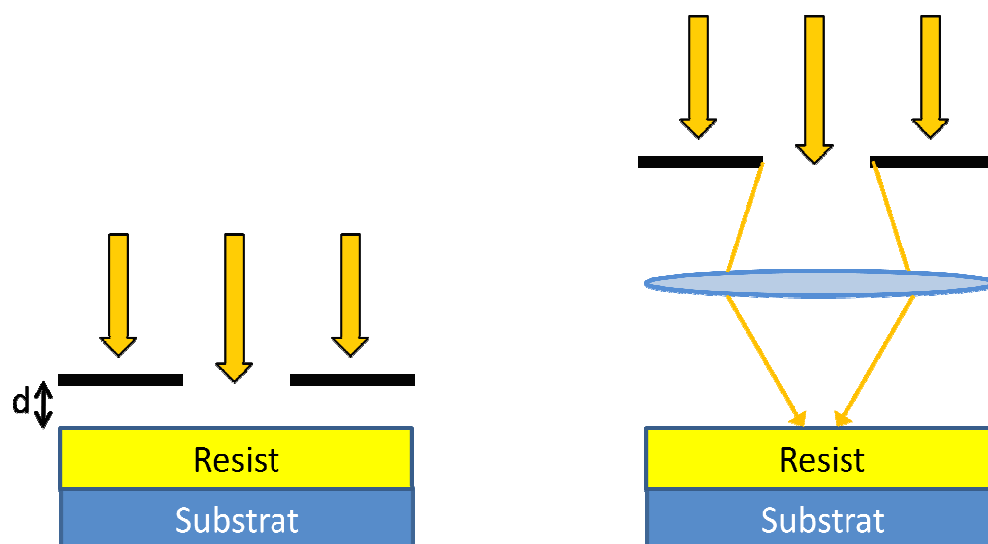


Figure I-11 - Lithographie parallèle par irradiation à travers un masque

à gauche : lithographie en transmission en proximité (en contact si $d = 0$)

à droite : lithographie en transmission par projection (avec optique de réduction)

A – 1 - Photolithographie

Les techniques de photolithographie utilisent un rayonnement lumineux pour structurer les surfaces. Les UV ou les proches UV (DUV) sont les plus utilisés dans ces techniques de lithographie optiques. Ce sont ces techniques qui sont utilisés dans l'industrie micro-électronique actuelle [63]. Ces techniques sont aussi très utilisées pour modifier des surfaces avec des SAMs [64-66] ou du matériel biologique [67]. Il est par exemple possible d'oxyder localement une surface de silicium hydrogéné et d'obtenir des contrastes hydrophobes/hydrophiles microscopiques [68]. Ces techniques sont limitées en résolution par des phénomènes de diffraction (diffraction de Fresnel en contact et en proximité, et diffraction de Fraunhofer en projection). Il est donc possible d'obtenir une meilleure résolution en diminuant la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Ainsi une voie de lithographie prometteuse pour obtenir une résolution de quelques dizaines de nanomètres sur des résines photosensibles utilise les extrêmes UV (EUV) ayant des longueurs d'onde de l'ordre de la dizaine de nanomètres [69-70].

L'utilisation des rayons X a aussi été démontrée comme efficace pour obtenir des SAMs nanostructurés avec une périodicité de l'ordre de la dizaine de nanomètres [71-72].

A – 2 – Lithographie par flux de particules

Les électrons sont aussi couramment utilisés dans la recherche pour lithographier différents types de substrats. Les techniques utilisant les électrons en projection ne sont pas les plus courantes mais permettent d'obtenir une résolution nanométrique et une vitesse d'écriture propre aux techniques de lithographie en parallèle [73-77]. Le rayonnement électronique peut-être utilisé pour induire une modification chimique de fonctionnalités de surface (transformation de groupements d'oxyde nitreux en groupements amines) ou pour insoler une résine électro-sensible.

Des ions peuvent aussi être utilisés pour bombarder une surface. Comme pour les électrons, ceci nécessite un lourd et spécifique appareillage mais permet d'atteindre une résolution nanométrique associée à une vitesse d'écriture élevée [78-79]. Le rayonnement ionique permet généralement de graver un « resist » ou encore de graver directement la surface. Il est aussi possible de déposer ou d'injecter les ions directement dans le matériau.

A – 3 – Lithographie par interférométrie

Une technique intéressante pour obtenir de larges figures ayant une périodicité nanométrique utilise les phénomènes d'interférence. Il est ainsi possible de surmonter les limites dues aux diffractions en utilisant l'interférométrie pour moduler en intensité les rayonnements électromagnétiques projetés sur les surfaces [80-82].

Les techniques d'interférométrie permettent aussi d'obtenir de très belles structures tridimensionnelles, sur le même principe de la structuration de surface. La sculpture de nano-objets peut être envisagée comme une extension de la lithographie de surface [83].

A – 4 - Lithographie par impression

Les techniques dites par impression empruntent à l'imprimerie l'utilisation de relief pour transférer les motifs par contact entre un moule et la surface à modifier. On distingue deux procédés :

L'impression par microcontact permet de transférer la matière par contact entre le tampon et la surface [84-90]. Il s'agit le plus souvent de transfert de SAMs, de nanoparticules métalliques ou de protéines.

L'impression par micromoulage consiste à reproduire le négatif du moule par imprégnation [91-93]. La capillarité dans les micro-canaux est aussi souvent utilisée pour des applications biologiques qui nécessitent différents milieux de culture [94-95]. Ces techniques par impression peuvent aussi être couplées à l'exposition à un rayonnement UV [96].

Ces techniques sont de plus en plus utilisées, notamment pour des applications biologiques. Ceci grâce au faible coût des moules de polymère (souvent en polydiméthylsiloxane - PDMS - ou polyméthacrylate de méthyle - PMMA) et de la variété des réseaux de motifs disponibles.

B – Lithographie focalisée

Les méthodes de lithographie focalisée sont souvent dérivées de l'utilisation d'appareil de microscopie par balayage. L'utilisation extrême de ces appareils peut entraîner une modification de la matière observée. La lithographie consiste alors à contrôler scrupuleusement ces paramètres pour obtenir une modification contrôlée. Ces techniques présentent l'avantage d'utiliser le même appareil pour observer et pour modifier les surfaces. De plus, ces techniques n'utilisant pas de masque, permettent d'obtenir des motifs « sur mesure ». Par contre, l'inscription de motifs se faisant par la voie séquentielle, la vitesse d'écriture est alors très faible comparée à la voie parallèle.

B – 1 – Lithographie par LASER

L'utilisation de lumière sous forme de LASER n'est pas la plus courante pour la lithographie [97]. Il est par exemple possible d'oxyder une surface de silicium à travers une monocouche organique greffée [31]. Les LASERS sont plus couramment utilisés dans l'industrie pour la découpe de précision et en milieu médical pour la chirurgie de très haute précision. Néanmoins, la méthode d'adsorption à deux photons est très étudiée et permet de sculpter la matière en 3 dimensions à l'échelle sub-micrométrique.

B – 2 – Lithographie par faisceau de particules

L'utilisation d'un faisceau d'électrons localisé a été développée sur la base des microscopes électroniques à balayage. Les modifications accessibles sont les mêmes que par flux d'électrons. Cette technique nécessite un appareillage très lourd (UHV) et l'interaction de faisceaux d'électrons très énergétiques limite la résolution accessible [92, 98-103].

L'utilisation d'un faisceau d'ions n'est pas très répandue et nécessite un appareillage assez lourd et onéreux. De plus, il n'est pas possible de suivre les modifications apportées sur la surface avec la même instrumentation. Néanmoins, des résolutions nanométriques sont accessibles [104-105]. La technique consiste le plus souvent en une gravure localisée de la surface.

C- Récapitulatif

La figure I-12 rassemble les différentes techniques de lithographie en fonction de leur vitesse d'écriture et de leur résolution. On remarque que les techniques empruntant la voie parallèle pour répliquer un motif à travers un masque sont beaucoup plus rapides que les techniques d'écriture séquentielle. Néanmoins, ce sont les techniques de lithographie par sonde locale (SPM) qui permettent d'atteindre la plus petite résolution.

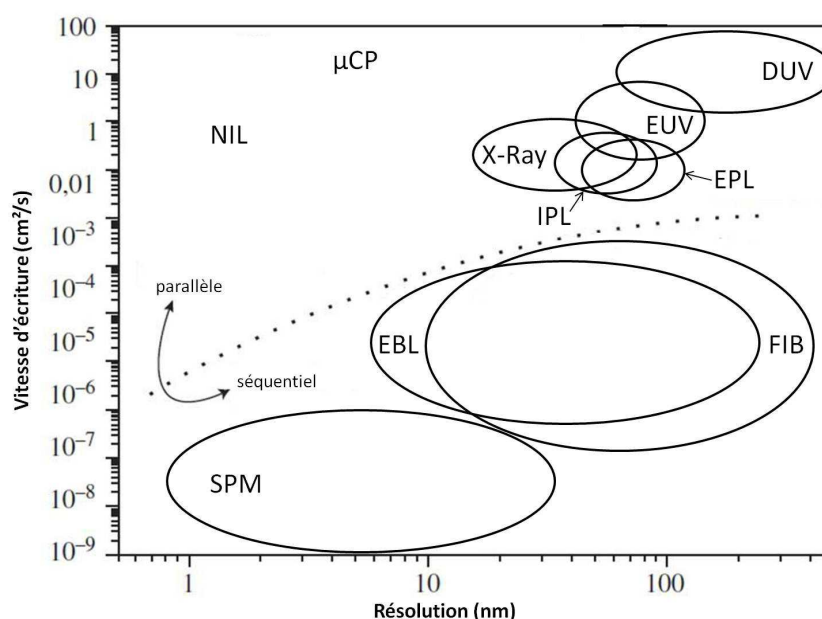


Figure I-12 - Récapitulatif des techniques de lithographie représentées en fonction de leur vitesse d'écriture et de leur résolution. Adapté de [106]

6 – Lithographie par microscopie à champ proche

Les techniques décrites jusqu'ici (hormis par impression) ne sont utilisables que sous ultra-vide et demandent des optiques spécifiques (à base d'électroaimant). Les montages sous ultra-vide, les canons et détecteurs à particules sont très chers et n'ont pas une très grande flexibilité d'utilisation. Le développement des techniques à sonde locale a permis à moindre coût d'analyser les surfaces à l'échelle nanométrique avec une résolution largement comparable aux microscopies électroniques. Rapidement, leur potentiel pour modifier la matière à l'échelle de la molécule voire de l'atome a suscité l'engouement des chercheurs à manipuler la matière sous sa forme la plus élémentaire. De nombreuses techniques ont rapidement été développées pour structurer les surfaces à l'échelle de quelques nanomètres [107-108].

A - La microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique a été inventé en 1986 dans les laboratoires d'IBM par Binnig et son équipe [109]. La technique est basée sur la mesure des forces entre une pointe nanométrique et la surface étudiée. La pointe est soutenue à un levier qui sert de capteur de force. Un faisceau LASER est réfléchi sur la partie supérieure du levier et est récolté sur un quadrant de photodétecteurs. Le déplacement du LASER sur ce quadrant correspond alors aux déformations du levier. Les mouvements de la pointe sont contrôlés par les déformations d'une céramique piézoélectrique. En mode contact, un asservissement permet de maintenir la force exercée entre la pointe et l'échantillon constante (figure I-13). L'image de la topographie de la surface correspond alors aux mouvements en z dirigés par l'asservissement lorsque la pointe balaie la surface. D'autres modes de fonctionnement sont possibles tel que le mode résonnant (« tapping ») qui consiste à faire osciller le levier à sa fréquence de résonance. L'amplitude d'oscillation varie alors par interaction avec la surface (figure I-13). L'asservissement consiste alors à maintenir une amplitude d'oscillation constante. Ce mode d'imagerie présente l'avantage de limiter le temps de contact entre la pointe et la surface (il est aussi appelé mode contact intermittent) et donc de limiter l'usure des deux parties.

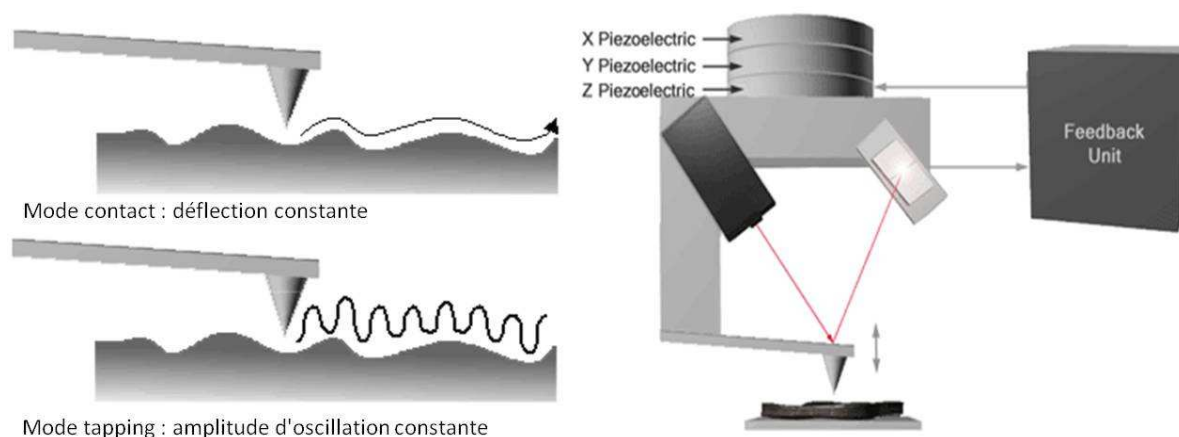


Figure I-13 - Microscopie à Force Atomique
à gauche : principaux modes de fonctionnement
à droite : schéma du Microscope à Force Atomique

La microscopie à force atomique est une technique très versatile et facile à mettre en œuvre. Des échantillons conducteurs comme isolants peuvent être étudiés et l'observation peut se faire dans les conditions normales de température et de pression. En outre, le dispositif est adaptable pour une grande variété d'études (thermique, magnétique...) [110].

Cette technique est adéquate pour l'étude des monocouches organiques sur silicium. Ce dernier présente une surface modèle présentant des terrasses atomiquement planes et des marches correspondant à la hauteur d'une bicouche atomique. Les changements de morphologie au cours de la fonctionnalisation de la surface sont des indications sur l'organisation et la structuration des entités en surface. De plus, l'étude des forces lors de l'approche et du retrait de la pointe, l'utilisation de pointes conductrices pour mesurer les propriétés électroniques, et le couplage avec d'autres analyses comme les mesures d'angle de contact ou des analyses spectroscopiques nous permettent de suivre les modifications chimiques des surfaces.

Enfin, il a été très vite reconnu qu'il était aussi possible de modifier la matière à une échelle sub-micrométrique, ce qui constitue une voie originale de structuration de surfaces à une échelle critique.

B - Manipulation d'atomes et de molécules

Dès le début des années 90, c'est-à-dire quelques années après le développement des microscopes à sonde locale et pendant l'essor des nanotechnologies, les pointes AFM et STM ont été utilisées pour déplacer des nano-objets déposés sur des surfaces [111]. Des nanotubes [112] et des fullerènes [113-115] ont ainsi pu être manipulés individuellement. Les chercheurs d'IBM ont été les premiers à déplacer [116-124] ou retirer [125-126] des molécules et des atomes individuels à l'aide d'une pointe STM. A l'aide de cette technique, il a été possible de déposer sélectivement des métaux [127-131] ou de former de l'oxyde sur du silicium hydrogéné avec une résolution atomique. La technique consiste à utiliser les hydrogènes de la surface du silicium comme un « resist » dont les atomes sont extractibles à l'aide d'une pointe STM [57-59, 132]. Il est alors possible de faire croître une espèce préférentiellement sur le silicium mis à nu plutôt que sur le silicium protégé par un hydrogène.

C – Apport d'atomes et de molécules

Les techniques de lithographie à l'aide de sondes locales permettent d'amener de la matière très localement [133-134]. Par exemple, à l'aide du champ électrique formé par une pointe STM et d'un précurseur gazeux, il est possible de déposer localement une quantité contrôlable d'atomes par un mécanisme de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) induit par le champ électrique sous la pointe [135-137].

L'AFM est aussi couramment utilisé pour apporter des modifications locales sur des surfaces. Par rapport au STM, malgré une sonde plus large, il présente une plus grande versatilité d'utilisation. En effet, il est utilisable à pression atmosphérique et sur des surfaces non conductrices. Par exemple, il est possible de former une monocouche auto-assemblée localement sous la pointe, la force d'appui activant proportionnellement la réaction [138]. Il est aussi possible d'utiliser une pointe conductrice et d'induire localement un greffage électrochimique par réduction ou oxydation d'une espèce sur une surface conductrice ou semi-conductrice [139].

La plus célèbre des techniques de lithographie AFM par apport de matière a été inventée dès 1995 [140] mais a été largement développée par Mirkin en 1999 [141-142]. La lithographie « dip-pen » (par trempage) est très similaire à l'écriture à la plume. En effet, la pointe AFM (i.e. la plume) est imprégnée (trempée dans une « encre ») des molécules à déposer. Le mécanisme de dépôt des

molécules consiste en le transport moléculaire par le ménisque d'eau formé entre la pointe et la surface [143-153] (figure I-14).

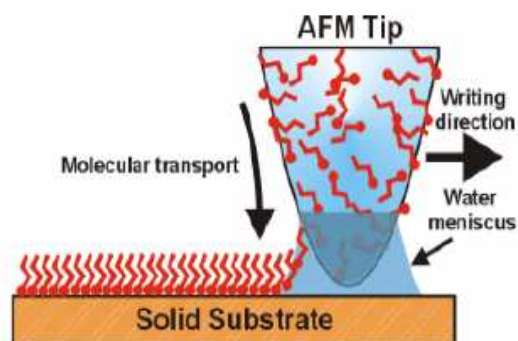


Figure I-14 – Mécanisme de la technique de « Dip Pen Nanolithography » [141]

Cette méthode est extrêmement versatile, utilisable sur tout type de substrat [154-156] et avec de nombreuses encres différentes telles que des molécules organiques [157-159], des sels [160-162], des nanoparticules métalliques [163-165] ou des molécules d'intérêt biologique [166-171]. De nombreuses variantes de cette technique sont développées telles que l'utilisation de pointes conductrices [172-174], ou encore la manœuvre de la pointe en mode non-contact [175].

D – Extraction d'atomes et de molécules

Il est aussi possible de retirer de la matière à l'aide des sondes de microscopie à champ proche. Ainsi, un fort champ électrique entre une pointe STM et la surface ionise et extrait les atomes de la surface ou vice versa suivant la polarité du champ [176-181]. Des trous [182-183] et des plots [184] d'or ont ainsi pu être formés sur des surfaces d'or [185-186] et de silicium [187-188]. Parfois, un contact mécanique est nécessaire pour modifier la surface [189]. Cette technique est aussi utilisable avec un AFM équipé d'une pointe conductrice [190-192].

Un autre mécanisme utilise le faisceau d'électrons issu de la pointe STM pour décomposer thermiquement un oxyde de surface [193-196]. Ou encore, il est possible de retirer localement une monocouche organique [197].

Avec l'AFM, il est aisé de creuser la surface mécaniquement en utilisant une force d'appui assez élevée (100 nN env.). Les pointes AFM sont suffisamment résistantes pour sillonner des

polymères [198] voire des films métalliques [199]. Les films de polymère peuvent être utilisés comme « resist », la pointe AFM permet alors de retirer le polymère pour y inscrire des motifs ayant une résolution de quelques dizaines de nanomètre et de procéder à un transfert positif [52, 200-201] ou négatif [202-203] du motif sur le substrat. Cette technique permet aussi d'inscrire des motifs dans des monocouches organiques [204] dans le but de structurer la surface par des monocouches de matériaux organiques ou biologiques [205].

Un retrait de matière plus « propre » est possible à l'aide de pointes supportées sur des leviers dont la température est contrôlable. Cette technique est utilisée préférentiellement sur des surfaces polymères et permet d'obtenir des motifs mieux résolus [206]. Il est aussi possible d'effacer les motifs inscrits et donc d'obtenir un système de lecture-écriture avec une capacité de mémoire de l'ordre de 60 Gbit/cm² contre les 15 Gbit/cm² des mémoires magnétiques actuelles [207].

E - Substitution

Comme vu précédemment, il est possible de graver localement les films minces à l'aide des électrons issus d'une pointe STM. Il est possible de remplacer instantanément les molécules retirées si l'expérience se déroule dans un milieu contenant les molécules remplaçantes [208-213]. De manière similaire, il est possible de graver mécaniquement les monocouches à l'aide d'une pointe AFM et de substituer les molécules retirées par celles contenues dans le liquide dans lequel la pointe et le substrat sont immergés [214-223].

En contrôlant la différence de potentiel entre une pointe AFM ou STM [224-226] et la surface, il est possible d'effectuer des modifications électrochimiques des surfaces [227-238]. La technique d'Oxydation Anodique Locale (LAO) sur silicium est détaillée dans le chapitre suivant. Le matériau dont la pointe est recouverte peut aussi induire des modifications locales par contact et sans courant [239-241].

F – Lithographie par d'autres types de sondes locales

Le SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy) peut insoler localement une résine photosensible [242-244]. La SECM (Scanning Electro-Chemical Microscopy) peut aussi être utilisée pour induire des modifications électrochimiques localisées sur des surfaces [245-248]. Ou encore,

des sondes locales plus « exotiques » apparaissent dans les laboratoires de recherche telles que des nano-cansons à particules [249].

G - Conclusion

Bien qu'une résolution extrême soit atteinte, le principal inconvénient des techniques de lithographie par microscopie à sonde locale est leur faible vitesse d'écriture. En effet, obtenir un édifice nanostructuré, même d'un millimètre carré, par cette voie séquentielle peut prendre énormément de temps. De plus, il n'est pas facile de se repositionner sur l'échantillon pour effectuer différentes étapes successives. Les équipes de recherche de Mirkin et d'IBM développent des réseaux de plusieurs milliers de pointes [250-254] supportées par des leviers individualisés par un mécanisme électrostatique [255-256]. Ces outils accélèrent largement la vitesse d'écriture et permettent d'observer la surface simultanément à la modification, ce qui permet un alignement précis des motifs générés.

7 – Conclusions

Nous avons vu qu'il existe de nombreuses stratégies de fonctionnalisation et de structuration de surfaces de silicium. Le silicium est un semi-conducteur dont les propriétés électroniques sont déjà exploitées par l'industrie de la microélectronique. Pour obtenir des dispositifs constitués de transistors, de mémoires et de circuits électroniques, il est nécessaire de localiser différentes fonctionnalisations sur la même surface.

Les nouvelles technologies intègrent des matériaux organiques. Pour pouvoir les organiser sur de larges dispositifs avec une efficacité maximale, le couplage de techniques de lithographie en parallèle et séquentielles permettra certainement d'associer vitesse d'écriture économiquement valable et résolution nanométrique.

Références

1. Higashi G.S., Chabal Y.J., Trucks G.W., and Raghavachari K., *Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface*. Appl. Phys. Lett., 1990. **56**: p. 656-658.
2. Jakob P., Chabal Y.J., Raghavachari K., Becker R.S., and Becker A.J., *Kinetic model of the chemical etching of Si(111) surfaces by buffered HF solutions*. Surf. Sci., 1992. **275**: p. 407-413.
3. Allongue P., Kieling V., and Gerisher H., *Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in NH₄F*. Electrochim. Acta, 1995. **40**: p. 1353-1360.
4. Wade C.P. and Chidsey C.E.D., *Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111)*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 1679-1681.
5. Allongue P., Henry De Villeneuve C., Morin S., Boukherroub R., and Wayner D.D.M., *The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 4591-4598.
6. Whitesides G.M., Mathias J.P., and Seto C.T., *Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures*. Science, 1991. **254**: p. 1312-1319.
7. Whitesides G.M. and Grzybowski B., *Self-Assembly at All Scales*. Science, 2002. **295**: p. 2418-2421.
8. Laibinis P.E., Hickman J.J., Wrighton M.S., and Whitesides G.M., *Orthogonal Self-Assembled Monolayers - Alkanethiols on Gold and Alkane Carboxylic-Acids on Alumina*. Science, 1989. **245**: p. 845-847.
9. Schreiber F., *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Prog. Surf. Sci., 2000. **65**: p. 151-257.
10. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., and Whitesides G.M., *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chem. Rev., 2005. **105**: p. 1103-1169.
11. Silberzan P., Léger L., Ausserré D., and Benattar J.J., *Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers*. Langmuir, 1991. **7**: p. 1647-1651.
12. Xiao X.-D., Liu G.-Y., Charych D.H., and Salmeron M., *Preparation, Structure, and Mechanical Stability of Alkylsilane Monolayers on Mica*. Langmuir, 1995. **11**: p. 1600-1604.
13. Ulman A., *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chem. Rev., 1996. **96**: p. 1533-1554.
14. Onclin S., Ravoo B.J., and Reinhoudt D.N., *Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers*. Angew. Chem. Int. Ed., 2005. **44**: p. 6282-6304.
15. Fadeev A.Y. and McCarthy T.J., *Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon*. Langmuir, 2000. **16**: p. 7268-7274.
16. Linford M.R., Fenter P., Eisenberger P.M., and Chidsey C.E.D., *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**: p. 3145-3155.
17. Hauquier F., *Modification Covalente de Surfaces de Silicium par des Monocouches Organiques ω-Fonctionnalisées*. 2007, Université de Rennes 1: Rennes.
18. Dimilla P.A., Folkers J.P., Biebuyck H.A., Haerter R., Lopez G.P., and Whitesides G.M., *Wetting and Protein Adsorption on Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates Supported on Transparent Films of Gold*. J. Am. Chem. Soc., 1994. **116**: p. 2225-2226.
19. Herrier C., *Synthèse de cristaux colloïdaux bi-dimensionnels pour l'étude de l'adhésion cellulaire*. 2007, Université de Haute-Alsace: Mulhouse.
20. Herrier C., *Adsorption compétitive sur deux interfaces couplées et inversion de mouillage*. 2006, Université de Haute-Alsace: Mulhouse.
21. Dattilo D., Armelao L., Fois G., Mistura G., and Maggini M., *Wetting Properties of Flat and Porous Silicon Surfaces Coated with a Spiropyran*. Langmuir, 2007. **23**: p. 12945-12950.

22. Martinez-Otero A., Evangelio E., Alibés R., Bourdelande J.L., Ruiz-Molina D., Busqué F., and Hernando J., *Surface-Structured Molecular Sensor for the Optical Detection of Acidity*. Langmuir, 2008. **24**: p. 2963-2966.
23. Gorman C.B., Carroll R.L., and Fuierer R.R., *Negative Differential Resistance in Patterned Electroactive Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, 2001. **17**: p. 6923-6930.
24. Lenfant S., Krzeminski C., Delerue C., Allan G., and Vuillaume D., *Molecular Rectifying Diodes from Self-Assembly on Silicon*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 741-746.
25. Aswal D.K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi J.V., and Vuillaume D., *Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics*. Anal. Chim. Acta, 2006. **568**: p. 84-108.
26. Aswal D.K., Koiry S.P., Jousselm B., Gupta S.K., Palacin S., and Yakhmi J.V., *Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers*. Physica E, 2009. **41**: p. 325-344.
27. Buriak J.M., *Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*. Chem. Rev., 2002. **102**: p. 1271-1308.
28. Sieval A.B., Opitz R., Maas H.P.A., Shoeman M.G., Meijer G., Vergeldt F.J., Zuilhof H., and Sudhölter E.J.R., *Monolayers of 1-Alkynes on the H-Terminated Si(100) Surface*. Langmuir, 2000. **16**: p. 10359-10368.
29. Scheres L., Giesbers M., and Zuilhof H., *Organic Monolayers onto Oxide-Free Silicon with Improved Surface Coverage: Alkynes versus Alkenes*. Langmuir, 2010. **26**: p. 4790-4795.
30. Scheres L., Giesbers M., and Zuilhof H., *Self-Assembly of Organic Monolayers onto Hydrogen-Terminated Silicon: 1-Alkynes Are Better Than 1-Alkenes*. Langmuir, 2010. **26**: p. 10924-10929.
31. Scheres L., *Organic Monolayers on Oxide-Free Silicon. Self-Assembly, Functionalization, Patterning, and Electronic Characterisation*. 2010, Wageningen University: Wageningen.
32. Boukherroub R., Morin S., Bensebaa F., and Wayner D.D.M., *New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface*. Langmuir, 1999. **15**: p. 3831-3835.
33. Cicero R.L., Linford M.R., and Chidsey C.E.D., *Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111)*. Langmuir, 2000. **16**: p. 5688-5695.
34. Faucheux A., Gouget-Laemmel A.C., Henry De Villeneuve C., Boukherroub R., Ozanam F., Allongue P., and Chazalviel J.-N., *Well-Defined Carboxyl-Terminated Alkyl Monolayers Grafted onto H-Si(111): Packing Density from a Combined AFM and Quantitative IR Study*. Langmuir, 2006. **22**: p. 153-162.
35. Plass K.E., Liu X., Brunschwig B.S., and Lewis N.S., *Passivation and Secondary Functionalization of Allyl-Terminated Si(111) Surfaces*. Chem. Mater., 2008. **20**: p. 2228-2233.
36. Wang D. and Buriak J.M., *Electrochemically driven organic monolayer formation on silicon surfaces using alkylammonium and alkylphosphonium reagents*. Surf. Sci., 2005. **590**: p. 154-161.
37. Allongue P. and Pinson J., *Fonctionnalisation organique de surface par électrogreffage*. L'actualité chimique, 2009. **327-328**: p. 98-103.
38. Wayner D.D.M. and Wolkow R.A., *Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2002: p. 23-34.
39. Stewart M.P. and Buriak J.M., *Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 7821-7830.
40. Sun Q.-Y., De Smet L.C.P.M., Van Lagen B., Giesbers M., Thüne P.C., Van Engelenburg J., De Wolf F.A., Zuilhof H., and Sudhölter E.J.R., *Covalently Attached Monolayers on Crystalline Hydrogen-Terminated Silicon: Extremely Mild Attachment by Visible Light*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**: p. 2514-2513.
41. Sieval A.B., Van Den Hout B., Zuilhof H., and Sudhölter E.J.R., *Molecular Modeling of Covalently Attached Alkyl Monolayers on the Hydrogen-Terminated Si(111) Surface*. Langmuir, 2001. **17**: p. 2172-2181.

42. Wallart X., Henry De Villeneuve C., and Allongue P., *Truly quantitative XPS characterization of organic monolayers on silicon : study of alkyl and alkoxy monolayers on H-Si(111)*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**: p. 7871-7878.
43. Gorostiza P., Henry De Villeneuve C., Sun Q.Y., Sanz F., Wallart X., Boukherroub R., and Allongue P., *Water Exclusion at the Nanometer Scale Provides Long-Term Passivation of Silicon (111) Grafted with Alkyl Monolayers*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 5576-5585.
44. Cucinotta C.S., Ruini A., Molinari E., Pignedoli C.A., Catellani A., and Caldas M.J., *Competitive Chemisorption of Bifunctional Carboxylic Acids on H:Si(100): A First-Principles Study*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**: p. 10167-10175.
45. Asanuma H., Lopinski G.P., and Yu H.-Z., *Kinetic Control of the Photochemical Reactivity of Hydrogen-Terminated Silicon with Bifunctional Molecules*. Langmuir, 2005. **21**: p. 5013-5018.
46. Fabre B. and Hauquier F., *Single-Component and Mixed Ferrcene-Terminated Alkyl Monolayers Covalently Bound to Si(111) Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 6848-6855.
47. Voicu R., Boukherroub R., Bartzoka V., Ward T., Wojtyk J.T.C., and Wayner D.D.M., *Formation, Characterization, and Chemistry of Undecanoic Acid-Terminated Silicon Surfaces: Patterning and Immobilization of DNA*. Langmuir, 2004. **20**: p. 11713-11720.
48. Sam S., Touahir L., Salvador Andres J., Allongue P., Chazalviel J.N., Gouget-Laemmel A.C., Henry De Villeneuve C., Moraillon A., Ozanam F., Gabouze N., and Djebbar S., *Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces*. Langmuir, 2009. **26**: p. 809-814.
49. Xia Y. and Whitesides G.M., *Soft Lithography*. Angew. Chem. Int. Ed., 1998. **37**: p. 550-575.
50. Blawas A.S. and Reichert W.M., *Protein patterning*. Biomaterials, 1998. **19**: p. 595-609.
51. Kalinin S.V., Bonnell D.A., Alvarez T., Lei X., Hu Z., Shao R., and Ferris J.H., *Ferroelectric Lithography of Multicomponent Nanostructures*. Adv. Mater., 2004. **16**: p. 795-799.
52. Sohn L.L. and Willett R.L., *Fabrication of nanostructures using atomic-force-microscope-based lithography*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 1552-1554.
53. Liu G.-Y., Xu S., and Qian Y., *Nanofabrication of Self-Assembled Monolayers Using Scanning Probe Lithography*. Acc. Chem. Res., 2000. **33**: p. 457-466.
54. Lee W., Kim E.R., and Lee H., *Chemical Approach to High-Resolution Patterning on Self-Assembled Monolayers Using Atomic Force Microscope Lithography*. Langmuir, 2002. **18**: p. 8375-8380.
55. Krämer S., Fuierer R.R., and Gorman C.B., *Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers*. Chem. Rev., 2003. **103**: p. 4367-4418.
56. Smith R.K., Lewis P.A., and Weiss P.S., *Patterning self-assembled monolayers*. Prog. Surf. Sci., 2004. **75**: p. 1-68.
57. Avouris P., Walkup R.E., Rossi A.R., Akpati H.C., Nordlander P., Shen T.-C., Abeln G.C., and Lyding J.W., *Breaking individual chemical bonds via STM-induced excitations*. Surf. Sci., 1996. **363**: p. 368-377.
58. Persson B.N.J. and Avouris P., *Local bond breaking via STM-induced excitations: the role of temperature*. Surf. Sci., 1997. **390**: p. 45-54.
59. Foley E., Kam A., Lyding J., and Avouris P., *Cryogenic UHV-STM Study of Hydrogen and Deuterium Desorption from Si(100)*. Phys. Rev. Lett., 1998. **80**: p. 1336-1339.
60. Lopinski G.P., Wayner D.D.M., and Wolkow R.A., *Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon*. Nature, 2000. **406**: p. 48-51.
61. Colli A., Fasoli A., Pisana S., Fu Y., Beecher P., Milne W.I., and Ferrari A.C., *Nanowire lithography on silicon*. Nano Lett., 2008. **8**: p. 1358-1362.
62. Barth J.V., Weckesser J., Cai C., Günter P., Bürgi L., Jeandupeux O., and Kern K., *Building Supramolecular Nanostructures at Surfaces by Hydrogen Bonding*. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. **39**: p. 1230-1234.
63. Service R.F., *Optical Lithography Goes To Extremes-And Beyond*. Science, 2001. **293**: p. 785-786.

64. Jones V.W., Kenseth J.R., Porter M.D., Mosher C.L., and Henderson E., *Microminiaturized Immunoassays Using Atomic Force Microscopy and Compositionally Patterned Antigen Arrays*. Anal. Chem., 1998. **70**: p. 1233-1241.
65. Critchley K., Zhang L., Fukushima H., Ishida M., Shimoda T., Bushby R.J., and Evans S.D., *Soft-UV photolithography using self-assembled monolayers*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 17167-17174.
66. Chen M.-S., Dulcey C.D., Chrisey L.A., and Dressick W.J., *Deep-UV Photochemistry and Patterning of (Aminoethylaminomethyl)phenethylsiloxane Self-Assembled Monolayers*. Adv. Funct. Mater., 2006. **16**: p. 774-783.
67. Nicolau D.V., Taguchi T., Taniguchi H., and Yoshikawa S., *Micron-Sized Protein Patterning on Diazonaphthoquinone/Novolak Thin Polymeric Films*. Langmuir, 1998. **14**: p. 1927-1936.
68. Fabre B., Hauquier F., Herrier C., Pastorin G., Wu W., Bianco A., Prato M., Hapiot P., Zigah D., Prasciolu M., and Vaccari L., *Covalent Assembly and Micropatterning of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes to Monolayer-Modified Si(111) Surfaces*. Langmuir, 2008. **24**: p. 6595-6602.
69. Solak H.H., *Nanolithography with coherent extreme ultraviolet light*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2006. **39**: p. R171-R188.
70. Auzelyte V., Sigg H., Schmitt B., and Solak H.H., *Direct formation of ZnO nanostructures by chemical solution deposition and EUV exposure*. Nanotechnology, 2010. **21**: p. 215302.
71. La Y.-H., Jung Y.J., Kim H.J., Kang T.-H., Ihm K., Kim K.-J., Kim B., and Park J.W., *Sub-100-nm Pattern Formation through Selective Chemical Transformation of Self-Assembled Monolayers by Soft X-ray Irradiation*. Langmuir, 2003. **19**: p. 4390-4395.
72. Mendes P.M. and Preece J.A., *Precision chemical engineering: integrating nanolithography and nanoassembly*. Curr. Opin. Colloid In., 2004. **9**: p. 236-248.
73. Maeng I.S. and Park J.W., *Patterning on Self-Assembled Monolayers by Low-Energy Electron-Beam Irradiation and its Vertical Amplification with Atom Transfer Radical Polymerization*. Langmuir, 2003. **19**: p. 4519-4522.
74. Kim C.O., Jung J.W., Kim M., Kang T.-H., Ihm K., Kim K.-J., Kim B., Park J.W., Nam H.-W., and Hwang K.-J., *Low Energy Electron Beam Irradiation Promoted Selective Cleavage of Surface Furoxan*. Langmuir, 2003. **19**: p. 4504-4508.
75. Jung Y.J., La Y.-H., Kim H.J., Kang T.-H., Ihm K., Kim K.-J., Kim B., and Park J.W., *Pattern Formation through Selective Chemical Transformation of Imine Group of Self-Assembled Monolayer by Low-Energy Electron Beam*. Langmuir, 2003. **19**: p. 4512-4518.
76. Vaurette F., *Fabrication top-down, caractérisation et applications de nanofils silicium*. 2008, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
77. Lu Y. and Lal A., *Vacuum-Free Self-Powered Parallel Electron Lithography with Sub-35-nm Resolution*. Nano Lett., 2010. **10**: p. 2197-2201.
78. Bruenger W.H., Torkler M., Leung K.N., Lee Y., Williams M.D., Loeschner H., Stengl G., Fallmann W., Paschke F., Stangl G., Rangelow I.W., and Hudek P., *Resolution Improvement of Ion Projector with a Low Energy Spread Multicusp Ion Source*. Microelectron. Eng., 1999. **46**: p. 477-480.
79. Tseng A.A., *Recent developments in nanofabrication using ion projection lithography*. Small, 2005. **1**: p. 594-608.
80. Dontha N., Nowall W.B., and Kuhr W.G., *Generation of Biotin/Avidin/Enzyme Nanostructures with Maskless Photolithography*. Anal. Chem., 1997. **69**: p. 2619-2625.
81. Savas T.A., Farhoud M., Smith H.I., Hwang M., and Ross C.A., *Properties of large-area nanomagnet arrays with 100 nm period made by interferometric lithography*. J. Appl. Phys., 1999. **85**: p. 6160-6162.
82. Moon J.H., Ford J., and Yang S., *Fabricating three-dimensional polymeric photonic structures by multi-beam interference lithography*. Polym. Adv. Technol., 2006. **17**: p. 83-93.
83. Leong T.G., Zarafshar A.M., and Gracias D.H., *Three-Dimensional Fabrication at Small Scales*. Small, 2010. **6**: p. 792-806.

84. Kumar A., Biebuyck H.A., and Whitesides G.M., *Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science*. Langmuir, 1994. **10**: p. 1498-1511.
85. Xia Y., Mrksich M., Kim E., and Whitesides G.M., *Microcontact Printing of Octadecylsiloxane on the Surface of Silicon Dioxide and Its Application in Microfabrication*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**: p. 9576-9577.
86. Lahiri J., Ostuni E., and Whitesides G.M., *Patterning Ligands on Reactive SAMs by Microcontact Printing*. Langmuir, 1999. **15**: p. 2055-2060.
87. Bernard A., Renault J.P., Michel B., Bosshard H.R., and Delamarche E., *Microcontact Printing of Proteins*. Adv. Mater., 2000. **12**: p. 1067-1070.
88. Koide Y., Such M.W., Basu R., Evmenenko G., Cui J., Dutta P., Hersam M.C., and Marks T.J., *Hot Microcontact Printing for Patterning ITO Surfaces. Methodology, Morphology, Microstructure, and OLED Charge Injection Barrier Imaging*. Langmuir, 2002. **19**: p. 86-93.
89. Jun Y., Le D., and Zhu X.Y., *Microcontact Printing Directly on the Silicon Surface*. Langmuir, 2002. **18**: p. 3415-3417.
90. Truskett V.N. and Watts M.P.C., *Trends in imprint lithography for biological applications*. Trends Biotechnol., 2006. **24**: p. 312-317.
91. Sotomayor Torres C.M., Zankovych S., Seekamp J., Kam A.P., Clavijo Cedeño C., Hoffmann T., Ahopelto J., Reuther F., Pfeiffer K., Bleidiessel G., Gruetzner G., Maximov M.V., and Heidari B., *Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach*. Mat. Sci. Eng. C, 2003. **23**: p. 23-31.
92. Martin C., *Développement, par une approche mixte Top-down / Bottom-up, de dispositifs planaires pour la nanoélectronique*. 2005, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse: Toulouse.
93. Guo L.J.G., *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*. Adv. Mater., 2007. **19**: p. 495-513.
94. Kane R.S., Takayama S., Ostuni E., Ingber D.E., and Whitesides G.M., *Patterning proteins and cells using soft lithography*. Biomaterials, 1999. **20**: p. 2363-2376.
95. Patel N., Sanders G.H.W., Shakesheff K.M., Cannizzaro S.M., Davies M.C., Langer R., Roberts C.J., Tendler S.J.B., and Williams P.M., *Atomic Force Microscopic Analysis of Highly Defined Protein Patterns Formed by Microfluidic Networks*. Langmuir, 1999. **15**: p. 7252-7257.
96. Odom T.W., Thalladi V.R., Love J.C., and Whitesides G.M., *Generation of 30–50 nm Structures Using Easily Fabricated, Composite PDMS Masks*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 12112-12113.
97. Klingebiel B., Scheres L., Franzka S., Zuilhof H., and Hartmann N., *Photothermal micro- and nanopatterning of organic/silicon interfaces*. Langmuir, 2010. **26**: p. 6826-6831.
98. Maeda A., Kume M., Ogura T., Kuroki K., Yamada T., Nishikawa M., and Harada Y., *Magnetic wire and box arrays (invited)*. J. Appl. Phys., 1994. **76**: p. 6667.
99. Lercel M.J., Craighead H.G., Parikh A.N., Seshadri K., and Allara D.L., *Sub-10 nm lithography with self-assembled monolayers*. Appl. Phys. Lett., 1996. **68**: p. 1504-1506.
100. Vieu C., Carcenac F., Pépin A., Chen Y., Mejias M., Lebib A., Manin-Ferlazzo L., Couraud L., and Launois H., *Electron beam lithography: resolution limits and applications*. Appl. Surf. Sci., 2000. **164**: p. 111-117.
101. Chen W. and Ahmed H., *Fabrication of 5-7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist*. Appl. Phys. Lett., 2001. **71**: p. 2388.
102. Götzhäuser A., Eck W., Geyer W., Stadler V., Weimann T., Hinze P., and Grunze M., *Chemical Nanolithography with Electron Beams*. Adv. Mater., 2001. **13**: p. 803-806.
103. Martinez-Gil A., *Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques*. 2005, Université Paris-Sud 11: Paris.
104. Gierak J., Vieu C., Launois H., Assayag G.B., and Septier A., *Focused ion beam nanolithography on AlF₃ at a 10 nm scale*. Appl. Phys. Lett., 1997. **70**: p. 2049.

105. Bergman A.A., Buijs J., Herbig J., Mathes D.T., Demarest J.J., Wilson C.D., Reimann C.T., Baragiola R.A., Hull R., and Oscarsson S.O., *Nanometer-Scale Arrangement of Human Serum Albumin by Adsorption on Defect Arrays Created with a Finely Focused Ion Beam*. Langmuir, 1998. **14**: p. 6785-6788.
106. Mailly D. and Vieu C., *Nanoscience - Part I - Lithography and Etching Processes*. 2007. p. 3-40.
107. Nyffenegger R.M. and Penner R.M., *Nanometer-Scale Surface Modification Using the Scanning Probe Microscope: Progress since 1991*. Chem. Rev., 1997. **97**: p. 1195-1230.
108. Mccarty G.S. and Weiss P.S., *Scanning Probe Studies of Single Nanostructures*. Chem. Rev., 1999. **99**: p. 1983-1990.
109. Binnig G., Quate C.F., and Gerber C., *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., 1986. **56**: p. 930-933.
110. Frétiigni C. and Rivoal J.-C., *Microscopie à Force Atomique (AFM)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005. **ref:r1394**.
111. Avouris P., *Manipulation of Matter at the Atomic and Molecular Levels*. Acc. Chem. Res., 1995. **28**: p. 95-102.
112. Hertel T., Martel R., and Avouris P., *Manipulation of Individual Carbon Nanotubes and Their Interaction with Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**: p. 910-915.
113. Beton P.H., Dunn A.W., and Moriarty P., *Manipulation of C60 molecules on a Si surface*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 1075-1077.
114. Cuberes M.T., Schlittler R.R., and Gimzewski J.K., *Manipulation of C 60 molecules on Cu(111) surfaces using a scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. A, 1998. **66**: p. S669-S673.
115. Lantz M., O'shea S.J., and Welland M.E., *Measurement of forces during the modification of C60 islands*. Surf. Sci., 1999. **437**: p. 99-106.
116. Eigler D.M. and Schweizer E.K., *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*. Nature, 1990. **344**.
117. Lyo I.-W. and Avouris P., *Field-Induced Nanometer- to Atomic-Scale Manipulation of Silicon Surfaces with the STM*. Science, 1991. **253**: p. 173-176.
118. Crommie M.F., Lutz C.P., and Eigler D.M., *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface*. Science, 1993. **262**: p. 218-220.
119. Heller E.J., Crommie M.F., Lutz C.P., and Eigler D.M., *Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals*. Nature, 1994. **369**: p. 464-466.
120. Stipe B., Rezaei M., Ho W., Gao S., Persson M., and Lundqvist B., *Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons*. Phys. Rev. Lett., 1997. **78**: p. 4410-4413.
121. Bartels L., Meyer G., and Rieder K.-H., *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 213.
122. Bartels L., Meyer G., and Rieder K.-H., *Basic Steps of Lateral Manipulation of Single Atoms and Diatomic Clusters with a Scanning Tunneling Microscope Tip*. Phys. Rev. Lett., 1997. **79**: p. 697-700.
123. Bartels L., Meyer G., Rieder K.-H., Velic D., Knoesel E., Hotzel A., Wolf M., and Ertl G., *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*. Phys. Rev. Lett., 1998. **80**: p. 2004-2007.
124. Meyer G., Bartels L., and Rieder K.-H., *Atom manipulation with the scanning tunneling microscope: nanostructuring and femtochemistry*. Superlattice Microst., 1999. **25**: p. 463-471.
125. Salling C.T. and Lagally M.G., *Fabrication of Atomic-Scale Structures on Si(100) Surfaces*. Science, 1994. **265**: p. 502-506.
126. Hasunuma R., Komeda T., and Tokumoto H., *Indentation effects on atom manipulation on Si(111) surfaces investigated by STM*. Appl. Phys. A, 1998. **66**: p. S689-S693.
127. Adams D.P., Mayer T.M., and Swartzentruber B.S., *Selective area growth of metal nanostructures*. Appl. Phys. Lett., 1996. **68**: p. 2210-2212.

128. Shen T.-C., Wang C., and Tucker J.R., *Al Nucleation on Monohydride and Bare Si(001) Surfaces: Atomic Scale Patterning*. Phys. Rev. Lett., 1997. **78**: p. 1271-1274.
129. Hashizume T., Heike S., Lutwyche M.I., Watanabe S., and Wada Y., *Atom structures on the Si(100) surface*. Surf. Sci., 1997. **386**: p. 161-165.
130. Mitsui T., Hill E., and Ganz E., *Nanolithography by selective chemical vapor deposition with an atomic hydrogen resist*. J. Appl. Phys., 1999. **85**: p. 19-21.
131. Sakurai M., Thirstrup C., and Aono M., *Nanoscale growth of silver on prepatterned hydrogen-terminated Si(001) surfaces*. Phys. Rev. B, 2000. **62**: p. 16167-16174.
132. Shen T.-C., Wang C., Abeln G.C., Tucker J.R., Lyding J.W., Avouris P., and Walkup R.E., *Atomic-Scale Desorption Through Electronic and Vibrational Excitation Mechanisms*. Science, 1995. **268**: p. 1590-1592.
133. Kolb D.M., Ullmann R., and Will T., *Nanofabrication of Small Copper Clusters on Gold(111) Electrodes by a Scanning Tunneling Microscope*. Science, 1997. **275**: p. 1097-1099.
134. Kolb D.M., Engelmann G.E., and Ziegler J.C., *On the Unusual Electrochemical Stability of Nanofabricated Copper Clusters*. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. **39**: p. 1123-1125.
135. Mccord M.A. and Awschalom D.D., *Direct deposition of magnetic dots using a scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. Lett., 1990. **57**: p. 2153-2155.
136. Wong T.M.H., O'shea S.J., Mckinnon A.W., and Welland M.E., *Direct writing of nanostructures from silane on silicon (111)*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 786-788.
137. Lyubinetzky I., Mezheny S., Choyke W.J., and Yates J.T., *Scanning tunneling microscope assisted nanostructure formation: Two excitation mechanisms for precursor molecules*. J. Appl. Phys., 1999. **86**: p. 4949.
138. Wacaser B.A., Maughan M.J., Mowat I.A., Niederhauser T.L., Linford M.R., and Davis R.C., *Chemomechanical surface patterning and functionalization of silicon surfaces using an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 2003. **82**: p. 808-810.
139. Hurley P.T., Ribbe A.E., and Buriak J.M., *Nanopatterning of Alkynes on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces by Scanning Probe-Induced Cathodic Electrografting*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 11334-11339.
140. Jaschke M. and Butt H.-J., *Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope*. Langmuir, 1995. **11**: p. 1061-1064.
141. Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., and Mirkin C.A., *"Dip-Pen" Nanolithography*. Science, 1999. **283**: p. 661-663.
142. Mirkin C.A., Hong S., and Demers L., *Dip-Pen Nanolithography: Controlling Surface Architecture on the Sub-100 Nanometer Length Scale*. ChemPhysChem, 2001. **2**: p. 37-39.
143. Jang J., Hong S., Schatz G.C., and Ratner M.A., *Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model*. J. Chem. Phys., 2001. **115**: p. 2721-2729.
144. Weeks B.L., Noy A., Miller A.E., and De Yoreo J.J., *Effect of Dissolution Kinetics on Feature Size in Dip-Pen Nanolithography*. Phys. Rev. Lett., 2002. **88**: p. 255505.
145. Sheehan P.E. and Whitman L.J., *Thiol Diffusion and the Role of Humidity in "Dip Pen Nanolithography"*. Phys. Rev. Lett., 2002. **88**: p. 156104.
146. Schwartz P.V., *Molecular Transport from an Atomic Force Microscope Tip: A Comparative Study of Dip-Pen Nanolithography*. Langmuir, 2002. **18**: p. 4041-4046.
147. Rozhok S., Piner R., and Mirkin C.A., *Dip-Pen Nanolithography: What Controls Ink Transport?* J. Phys. Chem. B, 2002. **107**: p. 751-757.
148. Jang J., Schatz G.C., and Ratner M.A., *Liquid meniscus condensation in dip-pen nanolithography*. J. Chem. Phys., 2002. **116**: p. 3875-3886.
149. Ivanisevic A., Mccumber K.V., and Mirkin C.A., *Site-Directed Exchange Studies with Combinatorial Libraries of Nanostructures*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 11997-12001.
150. Peterson E.J., Weeks B.L., De Yoreo J.J., and Schwartz P.V., *Effect of Environmental Conditions on Dip Pen Nanolithography of Mercaptohexadecanoic Acid*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 15206-15210.

151. Heo D.M., Yang M., Hwang S., and Jang J., *Molecular Dynamics of Monolayer Deposition Using a Nanometer Tip Source*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**: p. 8791-8796.
152. Giam L.R., Wang Y., and Mirkin C.A., *Nanoscale Molecular Transport: The Case of Dip-Pen Nanolithography*. J. Phys. Chem. A, 2009. **113**: p. 3779-3782.
153. Wu C.-D., Fang T.-H., and Lin J.-F., *Formation Mechanism and Mechanics of Dip-Pen Nanolithography Using Molecular Dynamics*. Langmuir, 2010. **26**: p. 3237–3241.
154. Ivanisevic A. and Mirkin C.A., *“Dip-Pen” Nanolithography on Semiconductor Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 7887-7889.
155. Demers L.M., Ginger D.S., Park S.-J., Li Z., Chung S.-W., and Mirkin C.A., *Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nanolithography*. Science, 2002. **296**: p. 1836-1838.
156. Jung H., Kulkarni R., and Collier C.P., *Dip-Pen Nanolithography of Reactive Alkoxysilanes on Glass*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 12096-12097.
157. Liu X., Guo S., and Mirkin C.A., *Surface and Site-Specific Ring-Opening Metathesis Polymerization Initiated by Dip-Pen Nanolithography*. Angew. Chem. Int. Ed., 2003. **42**: p. 4785-4789.
158. Rosa L.G. and Liang J., *Atomic force microscope nanolithography: dip-pen, nanoshaving, nanografting, tapping mode, electrochemical and thermal nanolithography*. J. Phys.-Condens. Mat., 2009. **21**: p. 483001.
159. Wang W.M., Lemieux M.C., Selvarasah S., Dockmeci M.R., and Bao Z., *Dip-Pen Nanolithography of Electrical Contacts to Single-Walled Carbon Nanotubes*. ACS Nano, 2009. **3**: p. 3543-3551.
160. Maynor B.W., Li Y., and Liu J., *Au “Ink” for AFM “Dip-Pen” Nanolithography*. Langmuir, 2001. **17**: p. 2575-2578.
161. Su M., Liu X., Li S.-Y., Dravid V.P., and Mirkin C.A., *Moving beyond Molecules: Patterning Solid-State Features via Dip-Pen Nanolithography with Sol-Based Inks*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 1560-1561.
162. Fu L., Liu X., Zhang Y., Dravid V.P., and Mirkin C.A., *Nanopatterning of “Hard” Magnetic Nanostructures via Dip-Pen Nanolithography and a Sol-Based Ink*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 757-760.
163. Ben Ali M., Ondarçuhu T., Brust M., and Joachim C., *Atomic Force Microscope Tip Nanoprinting of Gold Nanoclusters*. Langmuir, 2002. **18**: p. 872-876.
164. Wang W.M., Stoltenberg R.M., Liu S., and Bao Z., *Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography*. ACS Nano, 2008. **2**: p. 2135-2142.
165. Hung S.-C., Nafday O.A., Haaheim J.R., Ren F., Chi G.C., and Pearton S.J., *Dip Pen Nanolithography of Conductive Silver Traces*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**: p. 9672-9677.
166. Noy A., Miller A.E., Klare J.E., Weeks B.L., Woods B.W., and Deyoreo J.J., *Fabrication of Luminescent Nanostructures and Polymer Nanowires Using Dip-Pen Nanolithography*. Nano Lett., 2001. **2**: p. 109-112.
167. Hyun J., Ahn S.J., Lee W.K., Chilkoti A., and Zauscher S., *Molecular Recognition-Mediated Fabrication of Protein Nanostructures by Dip-Pen Lithography*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 1203-1207.
168. Lee K.-B., Lim J.-H., and Mirkin C.A., *Protein Nanostructures Formed via Direct-Write Dip-Pen Nanolithography*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 5588-5589.
169. Lim J.-H., Ginger D.S., Lee K.-B., Heo J., Nam J.-M., and Mirkin C.A., *Direct-Write Dip-Pen Nanolithography of Proteins on Modified Silicon Oxide Surfaces*. Angew. Chem. Int. Ed., 2003. **115**: p. 2411-2414.
170. Hyun J., Kim J., Craig S.L., and Chilkoti A., *Enzymatic Nanolithography of a Self-Assembled Oligonucleotide Monolayer on Gold*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 4770-4771.
171. Li S., Szegedi S., Goluch E., and Liu C., *Dip Pen Nanolithography Functionalized Electrical Gaps for Multiplexed DNA Detection*. Anal. Chem., 2008. **80**: p. 5899-5904.

172. Li Y., Maynor B.W., and Liu J., *Electrochemical AFM "Dip-Pen" Nanolithography*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 2105-2106.
173. Agarwal G., Naik R.R., and Stone M.O., *Immobilization of Histidine-Tagged Proteins on Nickel by Electrochemical Dip Pen Nanolithography*. J. Am. Chem. Soc., 2003. **125**: p. 7408-7412.
174. Ginger D.S., Zhang H., and Mirkin C.A., *The Evolution of Dip-Pen Nanolithography*. Angew. Chem. Int. Ed., 2004. **43**: p. 30-45.
175. Agarwal G., Sowards L.A., Naik R.R., and Stone M.O., *Dip-Pen Nanolithography in Tapping Mode*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **125**: p. 580-583.
176. Ross C.B., Sun L., and Crooks R.M., *Scanning probe lithography. 1. Scanning tunneling microscope induced lithography of self-assembled n-alkanethiol monolayer resists*. Langmuir, 1993. **9**: p. 632-636.
177. Schoer J.K., Ross C.B., Crooks R.M., Corbitt T.S., and Hampden-Smith M.J., *Scanning Probe Lithography. 2. Selective Chemical Vapor Deposition of Copper into Scanning Tunneling Microscope-Defined Patterns*. Langmuir, 1994. **10**: p. 615-618.
178. Kondo S., Heike S., Lutwyche M., and Wada Y., *Surface modification mechanism of materials with scanning tunneling microscope*. J. Appl. Phys., 1995. **78**: p. 155-160.
179. Schoer J.K., Zamborini F.P., and Crooks R.M., *Scanning Probe Lithography. 3. Nanometer-Scale Electrochemical Patterning of Au and Organic Resists in the Absence of Intentionally Added Solvents or Electrolytes*. J. Phys. Chem., 1996. **100**: p. 11086-11091.
180. Schoer J.K. and Crooks R.M., *Scanning Probe Lithography. 4. Characterization of Scanning Tunneling Microscope-Induced Patterns in n-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*. Langmuir, 1997. **13**: p. 2323-2332.
181. Zamborini F.P. and Crooks R.M., *Nanometer-Scale Patterning of Metals by Electrodeposition from an STM Tip in Air*. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**: p. 9700-9701.
182. Lebreton C., Wang Z.Z., Microstructures L.D., Microrlectronique D., Cnrs L.M., and Ravera A.H., *Nanofabrication on gold surface with scanning tunneling microscopy*. Microelectron. Eng., 1996. **30**: p. 391-394.
183. Keel J.M., Yin J., Guo Q., and Palmer R.E., *Layer by layer removal of Au atoms from passivated Au(111) surfaces using the scanning tunneling microscope: Nanoscale "paint stripping"*. J. Chem. Phys., 2002. **116**: p. 7151-7157.
184. Mamin H., Guethner P., and Rugar D., *Atomic emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip*. Phys. Rev. Lett., 1990. **65**: p. 2418-2421.
185. Mascher C. and Damaschke B., *Creation of nanometer-scale microscope structures with the scanning tunneling*. J. Appl. Phys., 1994. **75**: p. 5438-5440.
186. Bessho K. and Hashimoto S., *Fabricating nanoscale structures on Au surface with scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. Lett., 1994. **65**: p. 2142-2144.
187. Park J.Y., Phaneuf R.J., and Williams E.D., *Variation of threshold field in field induced fabrication of Au nanodots on ultrathin in situ grown silicon oxide*. Surf. Sci., 2000. **470**: p. L69-L74.
188. Park J.Y. and Phaneuf R.J., *Polarity dependence in pulsed scanning tunneling microscopy fabrication and modification of metal nanodots on silicon*. J. Appl. Phys., 2002. **92**: p. 2139.
189. Pascual J., Mendez J., Gomez-Herrero J., Baro A., Garcia N., and Binh V.T., *Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett., 1993. **71**: p. 1852-1855.
190. Koyanagi H., Hosaka S., Imura R., and Shirai M., *Field evaporation of gold atoms onto a silicon dioxide film by using an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 2609-2611.
191. Zhao J. and Uosaki K., *A Novel Nanolithography Technique for Self-Assembled Monolayers Using a Current Sensing Atomic Force Microscope*. Langmuir, 2001. **17**: p. 7784-7788.
192. Gu J., Yam C.M., Li S., and Cai C., *Nanometric Protein Arrays on Protein-Resistant Monolayers on Silicon Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 8098-8099.

193. Shibata M., Nitta Y., Fujita K., and Ichikawa M., *Nanometer-scale Si selective epitaxial growth on Si surface windows in ultrathin oxide films fabricated using scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 2179.
194. Li N., Yoshinobu T., and Iwasaki H., *Nanofabrication on Si oxide with scanning tunneling microscope: Mechanism of the low-energy electron-stimulated reaction*. Appl. Phys. Lett., 1999. **74**: p. 1621.
195. Li N., Yoshinobu T., and Iwasaki H., *Scanning tunneling microscopy nanofabrication of electronic industry compatible thermal Si oxide*. Ultramicroscopy, 2000. **82**: p. 97-101.
196. Miyata N., Watanabe H., and Ichikawa M., *Thermal decomposition of an ultrathin Si oxide layer around a Si(001)-(2 x 1) window*. Phys. Rev. Lett., 2000. **84**: p. 1043-1046.
197. Delamarche E., Hoole A.C.F., Michel B., Wilkes S., Despont M., Welland M.E., and Biebuyck H., *Making Gold Nanostructures Using Self-Assembled Monolayers and a Scanning Tunneling Microscope*. J. Phys. Chem. B, 1997. **101**: p. 9263-9269.
198. Heyde M., Rademann K., Capella B., Geuss M., Stum H., Spangenberg T., and Niehus H., *Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using an atomic force microscope*. Rev. Sci. Instrum., 2001. **72**: p. 136-141.
199. Zhu X., Cheng G., Wang S., Dai S., Wan S., Zhang X., and Du Z., *Fabrication of metal oxide nanostructures based on Atomic Force Microscopy lithography*. Sci. China Phys. Mech. Astron., 2008. **51**: p. 1448-1454.
200. Porter L.A., Ribbe A.E., and Buriak J.M., *Metallic Nanostructures via Static Plowing Lithography*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 1043-1047.
201. Kaholek M., Lee W.-K., Lamattina B., Caster K.C., and Zauscher S., *Fabrication of Stimulus-Responsive Nanopatterned Polymer Brushes by Scanning-Probe Lithography*. Nano Lett., 2004. **4**: p. 373-376.
202. Kunze U. and Klehn B., *Plowing on the Sub-50 nm Scale: Nanolithography Using Scanning Force Microscopy*. Adv. Mater., 1999. **11**: p. 1473-1475.
203. Wiesauer K. and Springholz G., *Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy*. J. Appl. Phys., 2000. **88**: p. 7289.
204. Liu G.-Y. and Salmeron M.B., *Reversible Displacement of Chemisorbed n-Alkanethiol Molecules on Au(111) Surface: An Atomic Force Microscopy Study*. Langmuir, 1994. **10**: p. 367-370.
205. Shi J., Chen J., and Cremer P.S., *Sub-100nm Patterning of Supported Bilayers by Nanoshaving Lithography*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**: p. 2718-2719.
206. Milner A.A., Zhang K., and Pirior Y., *Floating Tip Nanolithography*. Nano Lett., 2008. **8**: p. 2017-2022.
207. King W.P., Kenny T.W., Goodson K.E., Cross G., Despont M., Dürig U., Rothuizen H., Binnig G.K., and Vettiger P., *Atomic force microscope cantilevers for combined thermomechanical data writing and reading*. Appl. Phys. Lett., 2001. **78**: p. 1300.
208. Chen J., Reed M.A., Asplund C.L., Cassell A.M., Myrick M.L., Rawlett A.M., Tour J.M., and Van Patten P.G., *Placement of conjugated oligomers in an alkanethiol matrix by scanned probe microscope lithography*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**: p. 624-626.
209. Gorman C.B., Carroll R.L., He Y., Tian F., and Fuierer R., *Chemically Well-Defined Lithography Using Self-Assembled Monolayers and Scanning Tunneling Microscopy in Nonpolar Organothiol Solutions*. Langmuir, 2000. **16**: p. 6312-6316.
210. Zhao J. and Uosaki K., *Formation of Nanopatterns of a Self-Assembled Monolayer (SAM) within a SAM of Different Molecules Using a Current Sensing Atomic Force Microscope*. Nano Lett., 2001. **2**: p. 137-140.
211. Fuierer R.R., Carroll R.L., Feldheim D.L., and Gorman C.B., *Patterning Mesoscale Gradient Structures with Self-Assembled Monolayers and Scanning Tunneling Microscopy Based Replacement Lithography*. Adv. Mater., 2002. **14**: p. 154-157.

212. Credo G.M., Boal A.K., Das K., Galow T.H., Rotello V.M., Feldheim D.L., and Gorman C.B., *Supramolecular Assembly on Surfaces: Manipulating Conductance in Noncovalently Modified Mesoscale Structures*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 9036-9037.
213. Lewis M.S. and Gorman C.B., *Scanning Tunneling Microscope-Based Replacement Lithography on Self-Assembled Monolayers. Investigation of the Relationship between Monolayer Structure and Replacement Bias*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 8581-8583.
214. Xu S. and Liu G.-Y., *Nanometer-Scale Fabrication by Simultaneous Nanoshaving and Molecular Self-Assembly*. Langmuir, 1997. **13**: p. 127-129.
215. Xu S., Laibinis P.E., and Liu G.-Y., *Accelerating the Kinetics of Thiol Self-Assembly on Gold: A Spatial Confinement Effect*. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**: p. 9356-9361.
216. Xu S., Miller S., Laibinis P.E., and Liu G.-Y., *Fabrication of Nanometer Scale Patterns within Self-Assembled Monolayers by Nanografting*. Langmuir, 1999. **15**: p. 7244-7251.
217. Wadu-Mesthrige K., Xu S., Amro N.A., and Liu G.-Y., *Fabrication and Imaging of Nanometer-Sized Protein Patterns*. Langmuir, 1999. **15**: p. 8580-8583.
218. Amro N.A., Xu S., and Liu G.-Y., *Patterning Surfaces Using Tip-Directed Displacement and Self-Assembly*. Langmuir, 2000. **16**: p. 3006-3009.
219. Wadu-Mesthrige K., Amro N.A., Garno J.C., Xu S., and Liu G.-Y., *Fabrication of Nanometer-Sized Protein Patterns Using Atomic Force Microscopy and Selective Immobilization*. Biophys. J., 2001. **80**: p. 1891-1899.
220. Kenseth J.R., Harnisch J.A., Jones V.W., and Porter M.D., *Investigation of Approaches for the Fabrication of Protein Patterns by Scanning Probe Lithography*. Langmuir, 2001. **17**: p. 4105-4112.
221. Liu J.-F., Cruchon-Dupeyrat S., Garno J.C., Frommer J., and Liu G.-Y., *Three-Dimensional Nanostructure Construction via Nanografting: Positive and Negative Pattern Transfer*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 937-940.
222. Case M.A., Mclendon G.L., Hu Y., Vanderlick T.K., and Scoles G., *Using Nanografting to Achieve Directed Assembly of de novo Designed Metalloproteins on Gold*. Nano Lett., 2002. **3**: p. 425-429.
223. Garno J.C., Yang Y., Amro N.A., Cruchon-Dupeyrat S., Chen S., and Liu G.-Y., *Precise Positioning of Nanoparticles on Surfaces Using Scanning Probe Lithography*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 389-395.
224. Marrian C.R.K., Perkins F.K., Brandow S.L., Koloski T.S., Dobisz E.A., and Calvert J.M., *Low voltage electron beam lithography in self-assembled ultrathin films with the scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. Lett., 1994. **64**: p. 390-392.
225. Perkins F.K., Dobisz E.A., Brandow S.L., Calvert J.M., Kosakowski J.E., and Marrian C.R.K., *Fabrication of 15 nm wide trenches in Si by vacuum scanning tunneling microscope lithography of an organosilane self-assembled film and reactive ion etching*. Appl. Phys. Lett., 1996. **68**: p. 550-552.
226. Kleineberg U., Brechling A., Sundermann M., and Heinzmann U., *STM Lithography in an Organic Self-Assembled Monolayer*. Adv. Funct. Mater., 2001. **11**: p. 208-212.
227. Sugimura H. and Nakagiri N., *Degradation of a Trimethylsilyl Monolayer on Silicon Substrates Induced by Scanning Probe Anodization*. Langmuir, 1995. **11**: p. 3623-3625.
228. Sugimura H. and Nakagiri N., *Nanoscale Surface Architecture Based on Scanning Probe Electrochemistry and Molecular Self-Assembly*. J. Am. Chem. Soc., 1997. **119**: p. 9226-9229.
229. Inoue A., Ishida T., Choi N., Mizutani W., and Tokumoto H., *Nanometer-scale patterning of self-assembled monolayer films on native silicon oxide*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 1976-1978.
230. Maoz R., Cohen S.R., and Sagiv J., *Nanoelectrochemical Patterning of Monolayer Surfaces: Toward Spatially Defined Self-Assembly of Nanostructures*. Adv. Mater., 1999. **11**: p. 55-61.
231. Sugimura H., Hanji T., Hayashi K., and Takai O., *Surface Potential Nanopatterning Combining Alkyl and Fluoroalkylsilane Self-Assembled Monolayers Fabricated via Scanning Probe Lithography*. Adv. Mater., 2002. **14**: p. 524-526.

232. Sugimura H., Hanji T., Hayashi K., and Takai O., *Surface modification of an organosilane self-assembled monolayer on silicon substrates using atomic force microscopy: scanning probe electrochemistry toward nanolithography*. Ultramicroscopy, 2002. **91**: p. 221-226.
233. Ara M., Graaf H., and Tada H., *Nanopatterning of alkyl monolayers covalently bound to Si(111) with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 2002. **80**: p. 2565-2567.
234. Lee H., Kim S.A., Ahn S.J., and Lee H., *Positive and negative patterning on a palmitic acid Langmuir-Blodgett monolayer on Si surface using bias-dependent atomic force microscopy lithography*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**: p. 138-140.
235. Kim S.M., Ahn S.J., Lee H., Kim E.R., and Lee H., *A study of positive charge effect on AFM anodization lithography using metal phosphate monolayers*. Ultramicroscopy, 2002. **91**: p. 165-169.
236. Hoeppener S., Maoz R., Cohen S.R., Chi L.F., Fuchs H., and Sagiv J., *Metal Nanoparticles, Nanowires, and Contact Electrodes Self-Assembled on Patterned Monolayer Templates - A Bottom-up Chemical Approach*. Adv. Mater., 2002. **14**: p. 1036-1041.
237. Hoeppener S., Maoz R., and Sagiv J., *Constructive Microlithography: Electrochemical Printing of Monolayer Template Patterns Extends Constructive Nanolithography to the Micrometer-Millimeter Dimension Range*. Nano Lett., 2003. **3**: p. 761-767.
238. Jang S.-Y., Marquez M., and Sotzing G.A., *Rapid Direct Nanowriting of Conductive Polymer via Electrochemical Oxidative Nanolithography*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 9476-9477.
239. Wang J., Kenseth J.R., Jones V.W., Green J.-B.D., McDermott M.T., and Porter M.D., *SFM Tip-Assisted Hydrolysis of a Dithiobis(succinimido undecanoate) Monolayer Chemisorbed on a Au(111) Surface*. J. Am. Chem. Soc., 1997. **119**: p. 12796-12799.
240. Blackledge C., Engebretson D.A., and McDonald J.D., *Nanoscale Site-Selective Catalysis of Surface Assemblies by Palladium-Coated Atomic Force Microscopy Tips: Chemical Lithography without Electrical Current*. Langmuir, 2000. **16**: p. 8317-8323.
241. Blasdel L.K., Banerjee S., and Wong S.S., *Selective Borohydride Reduction Using Functionalized Atomic Force Microscopy Tips*. Langmuir, 2002. **18**: p. 5055-5057.
242. Sun S., Chong K.S.L., and Leggett G.J., *Nanoscale Molecular Patterns Fabricated by Using Scanning Near-Field Optical Lithography*. J. Am. Chem. Soc., 2002. **124**: p. 2414-2415.
243. Sun S. and Leggett G.J., *Generation of Nanostructures by Scanning Near-Field Photolithography of Self-Assembled Monolayers and Wet Chemical Etching*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 1223-1227.
244. Leggett G.J., *Scanning near-field photolithography--surface photochemistry with nanoscale spatial resolution*. Chem. Soc. Rev., 2006. **35**: p. 1150-1161.
245. Shiku H., Uchida I., and Matsue T., *Microfabrication of Alkylsilanized Glass Substrate by Electrogenenerated Hydroxyl Radical Using Scanning Electrochemical Microscopy*. Langmuir, 1997. **13**: p. 7239-7244.
246. Wittstock G. and Schuhmann W., *Formation and Imaging of Microscopic Enzymatically Active Spots on an Alkanethiolate-Covered Gold Electrode by Scanning Electrochemical Microscopy*. Anal. Chem., 1997. **69**: p. 5059-5066.
247. Turyan I., Matsue T., and Mandler D., *Patterning and Characterization of Surfaces with Organic and Biological Molecules by the Scanning Electrochemical Microscope*. Anal. Chem., 2000. **72**: p. 3431-3435.
248. Wilhelm T. and Wittstock G., *Analysis of Interaction in Patterned Multienzyme Layers by Using Scanning Electrochemical Microscopy*. Angew. Chem. Int. Ed., 2003. **42**: p. 2248-2250.
249. Voigt J., Shi F., Edinger K., Güthner P., and Rangelow I.W., *Nanofabrication with scanning nanonozzle 'Nanojet'*. Microelectron. Eng., 2001. **57-58**: p. 1035-1042.
250. Vettiger P., Despont M., Drechsler U., Dürig U., Häberle W., Lutwyche M.I., Rothuizen H.E., Stutz R., Widmer R., and Binnig G., *The "Millipede" - More than one thousand tips for future AFM data storage*. IBM J. Res. Dev., 2000. **44**: p. 323-340.

- 251. Zhang M., Bullen D., Chung S.-W., Hong S., Ryu K.S., Fan Z., Mirkin C.A., and Liu C., *A MEMS nanoplotter with high-density parallel dip-pen nanolithography probe arrays*. Nanotechnology, 2002. **13**: p. 212-217.
- 252. Salaita K., Lee S.W., Wang X., Huang L., Dellinger T.M., Liu C., and Mirkin C.A., *Sub-100nm, Centimeter-Scale, Parallel Dip-Pen Nanolithography*. Small, 2005. **1**: p. 940-945.
- 253. Salaita K., Wang Y., Fragala J., Vega R.A., Liu C., and Mirkin C.A., *Massively Parallel Dip-Pen Nanolithography with 55000-Pen Two-Dimensional Arrays*. Angew. Chem. Int. Ed., 2006. **45**: p. 7220-7223.
- 254. Mirkin C.A., *The Power of the Pen: Development of Massively Parallel Dip-Pen Nanolithography*. ACS Nano, 2007. **1**: p. 79-83.
- 255. Bullen D., Chung S.-W., Wang X., Zou J., Mirkin C.A., and Liu C., *Parallel dip-pen nanolithography with arrays of individually addressable cantilevers*. Appl. Phys. Lett., 2004. **84**: p. 789-791.
- 256. Bullen D. and Liu C., *Electrostatically actuated dip pen nanolithography probe arrays*. Sensor. Actuat. A-Phys, 2006. **125**: p. 504-511.

Chapitre II – Oxydation localisée induite par AFM de surfaces de silicium modifié

1 - Introduction

L'oxydation locale de surfaces de silicium par microscopie à champ proche a été observée pour la première fois par Dagata *et al.* en 1990 [1]. Ce dernier utilisait un microscope à effet tunnel, alors que les premiers résultats similaires par microscopie à force atomique ont été observés par Day et Allee en 1992 [2]. Les études de Dagata étaient initialement portées sur les surfaces de silicium (111) mais d'autres surfaces ont rapidement été étudiées (silicium (100) [3-6], silicium et oxyde de silicium avec une monocouche alkyle greffée [7-8], silicium amorphe [9], nitrure de silicium [10], gallium-arsenic [11-16], titane [17-18], oxyde de titane [19], carbone [20] ou matériau organique conducteur [21]).

Depuis le milieu des années 1990, la validité de ce procédé d'oxydation par AFM pour la fabrication de dispositifs fonctionnels a été démontrée par Dagata [22], Snow et Campbell [23-25] ainsi que par l'étude de dispositifs nanométriques conceptuels tels que des modèles de transistors ou de points quantiques [16, 26-27] voire des dispositifs applicables tels que des capteurs de gaz [28]. La recherche actuelle s'intéresse à intégrer des molécules organiques afin de moduler les applications possibles. Il s'agit aussi de valider la robustesse et la durée de vie de ces dispositifs [29].

L'oxyde formé peut être utilisé tel quel [30-31], pour y déposer sélectivement un matériau [32], comme masque de lithographie pour un transfert négatif [33] ou positif [34] ou encore, il peut être sélectivement supprimé pour obtenir une surface structurée de motifs hydrogénés potentiellement réactifs.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire le mode opératoire utilisé. Ensuite, nous présenterons les différents modèles théoriques envisageables pour décrire la croissance d'oxyde. Après, nous comparerons et discuterons ces modèles par rapport aux résultats obtenus et nous optimiserons l'aspect des motifs. Enfin, nous expliquerons les aspects techniques de la méthode de lithographie par AFM qui permettent d'obtenir des structurations élaborées en plusieurs étapes. Pour finir, nous présenterons l'obtention de motifs hydrogénés sur des surfaces de silicium passivé par une monocouche organique.

2 - Mode opératoire

A - Préparation des surfaces de silicium modifié par une monocouche organique

A - 1 - Conditions générales

Deux types de verrerie sont utilisés pour le greffage de monocouches sur des surfaces de silicium hydrogéné : des flacons et une pince en Téflon pour la préparation des surfaces de silicium hydrogéné et un Schlenk « fait maison » pour le greffage thermique ou photochimique des monocouches.

Tous les flacons en Téflon utilisés sont préalablement décontaminés par action d'une « solution piranha » (eau oxygénée H_2O_2 30% : acide sulfurique 96% - 1:3 – V:V – pureté semi-conducteur VLSI, Riedel-de-Haën) pendant 30 min à $T = 100^\circ\text{C}$. Ils sont ensuite abondamment rincés à l'eau ultra pure (Elga - 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Toute autre verrerie est nettoyée à l'acétone et à l'éthanol techniques. Puis elle est frottée avec un mélange d'eau et de détergent pour être ensuite laissée à tremper pendant une nuit dans une solution de TFD4 (détergent industriel). La verrerie est finalement rincée abondamment à l'eau ultra pure et mise à sécher à l'étuve pendant au moins une nuit. Avant utilisation, à la sortie de l'étuve, la verrerie est passée sous flux d'argon afin d'éviter une éventuelle condensation de l'eau présente dans l'air ambiant. Concernant le Schlenk servant au greffage, il sera préférentiellement séché sous vide à l'aide d'un décapeur thermique avant utilisation.

A - 2 - Hydrogénation du silicium

Les wafers de silicium sont découpés en lamelles de 15 mm de large par 50 mm de long. Ces échantillons rectangulaires permettent de standardiser la forme des échantillons et ces dimensions sont adéquates pour les différentes analyses disponibles (voltamétrie, microscopie électrochimique, XPS, conductimétrie et bien sûr AFM).

La première étape consiste à nettoyer la surface par sonications successives dans l'acétone (pureté VLSI), l'éthanol (pureté MOS) et enfin l'eau ultra pure (10 min chacun). Ensuite, les échantillons sont

décontaminés par trempage dans une « solution piranha » pendant 30 min à $T = 100^{\circ}\text{C}$. Ce traitement très énergétique élimine les impuretés organiques et forme une couche d'oxyde plus épaisse que l'oxyde natif. L'échantillon est ensuite abondamment rincé à l'eau ultra pure et séché sous flux d'argon. La surface obtenue à cette étape est très hydrophile.

A-2-1 – Hydrogénation du silicium (100)

L'étape de décapage et d'hydrogénation s'effectue de manière différente selon l'orientation cristalline des échantillons de silicium mis en jeu. Pour une surface d'orientation (100), l'échantillon est simplement plongé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF – pureté MOS – Riedel-de-Haën) à 2% pendant 2 min. La solution de HF est obtenue en diluant 1,2 mL de HF à 50% dans 30 mL d'eau ultra pure. Etant donné la dangerosité de l'acide fluorhydrique concentré, toutes les mesures de précaution doivent être employées. La surface est ensuite séchée sous flux d'argon.

A-2-2 – Hydrogénation du silicium (111)

Dans le cas de surfaces de silicium d'orientation (111), un décapage anisotropique par le fluorure d'ammonium (NH_4F 40% – pureté semi-conducteur - Aldrich) permet d'obtenir des terrasses atomiquement planes. Les deux éléments essentiels pour obtenir une surface de silicium hydrogéné atomiquement plane sont l'absence d'oxygène dissous dans le bain de décapage [35] et la présence d'une zone dépolie [36] (figure II-1).

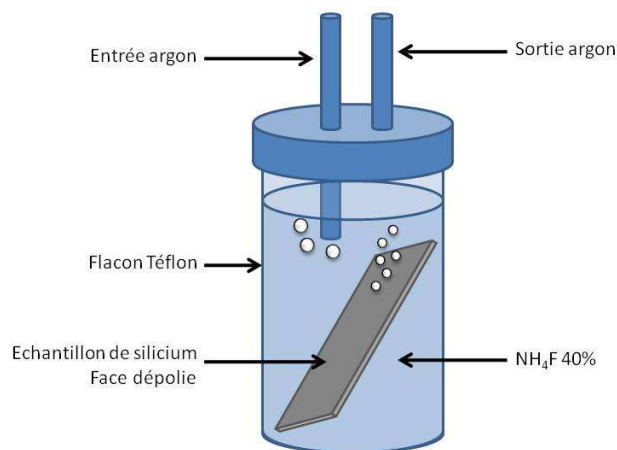


Figure II-1 – Dispositif utilisé pour l'hydrogénation du silicium (111)

On portera aussi attention que le bullage d'argon ne perturbe pas le bain en cours de décapage. Pour cela, la tubulure d'arrivée d'argon est relevée à la surface du bain juste avant l'introduction de l'échantillon. Un bain de NH_4F et un autre d'eau ultra pure sont dégazés sous argon pendant 30 min avant utilisation. La surface décontaminée est introduite face rugueuse vers le haut dans le bain de NH_4F pendant 15min. La formation de dihydrogène du côté dépoli de la surface crée des bulles qui peuvent soulever la surface. C'est pourquoi il faut orienter cette face vers le haut pour que les bulles puissent s'échapper sans perturber la réaction sur la face considérée. Enfin, l'échantillon est très rapidement (2 s) rincé dans le bain d'eau ultra pure dégazée afin d'éliminer toute trace de fluorure sur la surface. La surface de silicium hydrogéné obtenue est hydrophobe.

A-3 – Greffage covalent d'alcènes linéaires

Différentes méthodes de modification ont été mises en œuvre pour réaliser le greffage covalent de monocouches organiques à la surface de silicium hydrogéné. Les monocouches organiques sont obtenues par réaction d'hydrosilylation entre la surface hydrogénée et un alcène. La réaction peut être activée soit par la chaleur (voie thermique), soit par rayonnement (voie photochimique). Nous préférons la voie photochimique qui est suffisamment sélective pour obtenir un greffage uniquement à partir des insaturations terminales des molécules bifonctionnelles. Par exemple, le greffage de l'acide undécénoïque par voie thermique forme une monocouche organique présentant un mélange de fonctions acides et vinyles [37], alors que la voie photochimique favorise la formation d'une monocouche présentant uniquement des fonctionnalités acides.

Pour chacune de ces voies de greffage, l'alcène est préalablement purifié et séché par passage à travers une colonne d'alumine neutre activée puis distillé sur sodium et sous vide. Avant greffage, il est mis à dégazer sous bullage d'argon dans un Schlenk (figure II-2) à $T = 100^\circ\text{C}$ pendant une heure. Le dégazage sera prolongé à température ambiante pendant 30 min juste avant l'introduction de la surface de silicium fraîchement hydrogéné pour éviter un début de greffage par voie thermique et aussi 30 min après introduction pour éviter toute trace d'eau et d'oxygène dans le Schlenk. Celui-ci est finalement correctement scellé avant son introduction dans le photoréacteur. La réaction est entretenue à une longueur d'onde de 300 nm pendant 3h.

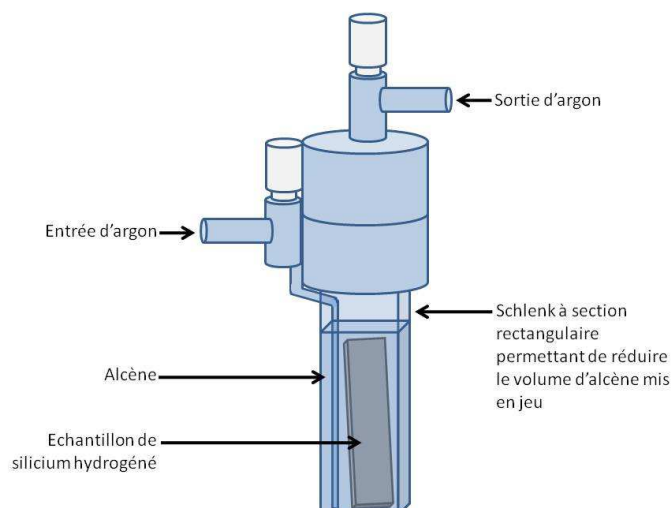


Figure II-2 – Schéma du Schlenk utilisé pour le greffage d'alcène. Sa particularité est sa section rectangulaire qui permet de diminuer considérablement le volume d'alcène mis en jeu (3 à 5 mL sont suffisants)

Finalement, la surface est correctement rincée à l'acétone (pureté MOS) et trichloroéthylène (pureté MOS) et séchée par un flux d'argon. Concernant le greffage d'acide undécénoïque, il est nécessaire de rincer la surface dans des bains d'acide acétique chaud ($T = 70^{\circ}\text{C} - 2 \text{ fois } 15 \text{ min}$) afin d'éviter la combinaison par liaisons hydrogènes au niveau des fonctionnalités acides de molécules non liées de manière covalente au silicium [38].

B – Caractérisation des surfaces de silicium modifié par une monocouche alkyle

La qualité de la monocouche est évaluée par mouillabilité et par un contrôle de la morphologie de la surface par AFM. Ces méthodes sont non destructives ce qui permet de conserver l'intégralité de l'échantillon préparé.

B-1 - Mouillabilité

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure sur une surface est une technique très sensible de mesure de l'énergie de surface. L'eau ultra pure est un milieu très polaire et a une énergie de surface très élevée ($72,4 \pm 0,4 \text{ mN/m}$ mesurée par la méthode de la goutte pendante). Les surfaces méthylées présentent des fonctions apolaires en surface (elles ont donc une énergie de

surface très faible). Une goutte d'eau déposée sur ce type de surface cherche alors à minimiser sa surface de contact. La réduction de l'interface eau/méthyle se mesure par une augmentation de l'angle de contact. Les mesures d'angle de contact pour les différentes modifications apportées à la surface de silicium sont présentées dans le tableau II-1.

Type de surface	SiOx après traitement piranha	Si hydrogéné	Si-H modifié décyle	Si-H modifié dodécyle	Si-H modifié hexadécyle	Si-H modifié acide undécanoïque
Angle de contact ($\pm 2^\circ$)	< 10	90	107	108	108	45

Tableau II-1 – Mesures de l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure sur une surface de silicium fraîchement préparée

On observe que l'angle de contact est environ identique pour les différentes longueurs de chaînes greffées. Il dépend plus largement de la fonctionnalité présente en surface.

B-2 – AFM en mode contact

Après greffage d'une monocouche alkyle à la surface du silicium hydrogéné, la topographie observée par AFM est la même que pour la surface hydrogénée. En effet, la morphologie des terrasses n'est pas modifiée par la réaction d'hydrosilylation (figure II-3). De plus, l'épaisseur de la monocouche (de l'ordre du nanomètre) permet toujours de mesurer les marches atomiques. Néanmoins, la rugosité mesurée à l'aide des coefficients statistiques de rugosité sur les images AFM topographiques augmente légèrement après greffage (tableau II-2).

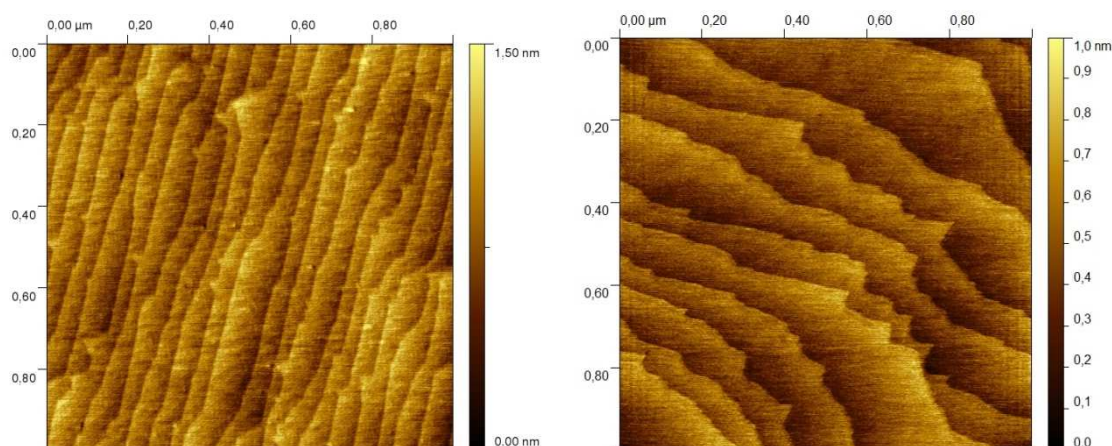


Figure II-3 – Images AFM topographiques des n-Si modifié hexadécyle (à gauche) et acide undécanoïque (à droite). La largeur et la morphologie des terrasses dépendent des caractéristiques de coupe du wafer de silicium.

Type de surface	SiOx après traitement piranha	Si hydrogéné	Si-H modifié décyle	Si-H modifié dodécyle	Si-H modifié hexadécyle	Si-H modifié acide undécanoïque
Ra ($\pm 0,2 \text{ \AA}$)	2,5	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2
Rrms ($\pm 0,2 \text{ \AA}$)	3,3	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5

Tableau II-2 – Coefficients statistiques de rugosité mesurés sur des images AFM topographiques de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

C – Structuration des surfaces de silicium modifié par une monocouche alkyle

La technique d'oxydation anodique locale (Local Anodic Oxidation – LAO) à l'aide d'une pointe AFM conductrice permet de structurer et de fonctionnaliser les surfaces de silicium. La technique consiste à appliquer une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon lors du déplacement ou non de la pointe. Dans ce chapitre, l'échantillon consiste en une surface de silicium dopé n, hydrogénée, sur laquelle une monocouche alkyle a été greffée.

Nous discutons ici l'effet d'un potentiel négatif à la pointe. Il est aussi possible d'induire des modifications avec un potentiel positif (réduction localisée), bien que moins fréquent. La modification de la surface dépend de la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon, ainsi que de la vitesse de déplacement de la pointe (e.g. du temps d'exposition). Sur une surface de silicium greffée alkyle, 4 régimes sont possibles (figure II-4) [39]. Si la vitesse de déplacement de la pointe est trop rapide (e.g. temps d'exposition trop court) et/ou la différence de potentiel trop faible, aucune modification n'est visible. Ensuite, en diminuant progressivement la vitesse de déplacement de la pointe (e.g. en augmentant le temps d'exposition) et/ou en augmentant la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, une oxydation des fonctionnalités terminales de la monocouche est possible. Dans le cas d'alkyle présentant des fonctionnalités méthyles, celles-ci peuvent s'oxyder en fonctionnalités carboxyles. En imagerie AFM, cela s'observe par un contraste apparent en friction mais aucune modification de topographie.

Ensuite, en modifiant progressivement les paramètres, la monocouche commence à être dégradée et la surface de silicium sous-jacente à être oxydée. En imagerie AFM, on observe encore un contraste en friction, et une légère modification de la topographie est détectable. Enfin, lorsque le potentiel imposé est suffisant et/ou la vitesse de la pointe suffisamment lente, la monocouche est totalement détruite et l'oxyde de silicium se forme. On observe toujours le contraste en friction et une excroissance d'oxyde est très nettement visible en topographie.

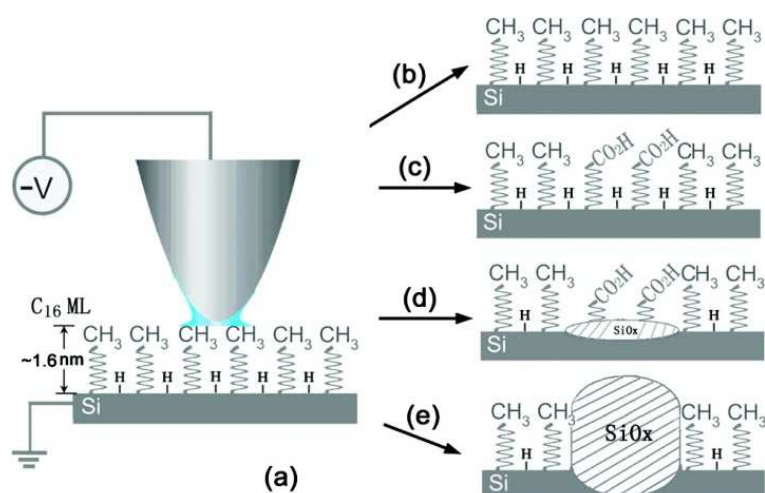


Figure II-4 – Différentes modifications possibles d'une surface de silicium greffée alkyle par application d'une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice et l'échantillon (a) [39]

(b) aucune modification de la surface

(c) oxydation des fonctionnalités terminales de la monocouche

(d) dégradation de la monocouche et oxydation de la surface

(e) croissance d'oxyde sur la surface

Pour la structuration de surfaces de silicium, nous avons choisi d'utiliser l'oxydation du silicium à une différence de potentiel élevée (typiquement 8-9 V) afin d'accéder à une vitesse d'écriture rapide (1 $\mu\text{m/s}$) qui nous permet d'obtenir une même modification tout au long du tracé. En effet, même s'il peut être très intéressant d'oxyder exclusivement les fonctionnalités terminales de la monocouche, les paramètres sont parfois difficilement contrôlables ou bien ils varient légèrement pendant l'écriture, ce qui entraîne une modification oscillant entre l'oxydation de la surface et le non-changement des propriétés de la surface. De plus, les motifs d'oxyde obtenus peuvent être développés en milieu liquide acide fluorhydrique, afin d'obtenir des sites potentiellement réactifs à la surface du semi-conducteur.

3 - Théorie de la croissance de films minces d'oxyde

L'oxydation anodique locale (LAO) à l'aide d'une pointe conductrice met en jeu deux mécanismes : l'anodisation d'un film d'eau adsorbé [17, 40] et la diffusion d'espèces ioniques induites par un champ électrique [41]. L'interface pointe/surface peut être considérée comme une cellule électrolytique de taille nanométrique. Dans le cas d'une réaction d'oxydation anodique courante, un matériau est immergé dans une solution électrolytique et une différence de potentiel est appliquée

par rapport à une contre-électrode. Dans le cas de la LAO, la couche d'eau adsorbée joue le rôle d'électrolyte et une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et l'échantillon. La distance séparant la pointe de la surface est infiniment petite, ce qui entraîne l'apparition d'un champ électrique très intense de l'ordre de 10^9 V/m qui permet la migration des espèces oxydantes à travers l'oxyde pendant son processus de croissance.

En 1949, Cabrera et Mott ont proposé un mécanisme de formation de films très fins d'oxyde à la surface de métaux [42-43]. Leur modèle est basé sur la diffusion d'espèces ioniques à travers la couche d'oxyde due à un champ électrique très intense. Pour la croissance d'oxyde à température ambiante, ils émettent l'hypothèse que ce fort champ électrique est dû au potentiel électrique de contact de l'oxygène adsorbé à la surface d'un métal. La présence de ce champ électrique permet alors la diffusion d'espèces ioniques à travers l'oxyde et de continuer la réaction d'oxydation. Etant donné que l'intensité (E) du champ électrique est inversement proportionnelle à l'épaisseur (h) d'oxyde ($E = V/h$), cette épaisseur peut atteindre une limite pour laquelle le champ électrique ne sera plus suffisant pour permettre la diffusion d'espèces oxydantes, entraînant l'arrêt de la réaction d'oxydation. Dans le cas de la LAO, ce sont les espèces oxygénées qui diffusent plutôt que les espèces métalliques ou semi-conductrices comme supposé dans le modèle de Cabrera et Mott [44]. Le champ électrique, quant à lui, est créé par la différence de potentiel imposée entre la pointe et l'échantillon.

A - Formalisme de Cabrera et Mott

Pour diffuser d'un site interstitiel à un autre, nous supposons qu'un ion doit franchir une barrière d'énergie potentielle U . En l'absence d'un champ électrique extérieur, la probabilité que cet ion effectue ce déplacement est $\nu \exp(-U/kT)$ avec ν étant une fréquence, k la constante de Boltzmann et T la température. Le champ électrique permet de diminuer la barrière de $\frac{1}{2} qaE$ dans le sens du champ électrique E pour les espèces positives (dans le modèle de Cabrera et Mott, ce sont des espèces métalliques chargées positivement qui diffusent) ou de diminuer cette barrière d'autant dans le sens opposé du champ électrique E pour les espèces négatives (dans le cas de la LAO, l'expérience démontre que ce sont les espèces oxydantes qui diffusent dans l'oxyde [44]). q correspond à la charge de l'espèce ionique et a est la distance entre deux sites interstitiels. La probabilité de mouvement dans cette direction est alors augmentée et devient $\nu \exp\left(-\left(U - \frac{1}{2} qaE\right)/kT\right)$. Dans la direction opposée, la probabilité de mouvement est diminuée

d'un même facteur. La probabilité de déplacement p de l'espèce ionique est alors la différence entre les probabilités de mouvement dans les directions opposées, soit

$$\begin{aligned}
 p &= \nu \left[\exp \left(- \left(U - \frac{1}{2} qaE \right) / kT \right) - \exp \left(- \left(U + \frac{1}{2} qaE \right) / kT \right) \right] \\
 p &= \nu \exp(-U/kT) \left[\exp \left(\frac{1}{2} qaE/kT \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} qaE/kT \right) \right] \\
 p &= 2 \nu \exp(-U/kT) \sinh \left(\frac{1}{2} qaE/kT \right)
 \end{aligned} \tag{II-1}$$

Ce qui correspond à une vitesse de diffusion v selon la direction du champ électrique E , telle que

$$v = 2 \nu a \exp(-U/kT) \sinh \left(\frac{1}{2} qaE/kT \right) \tag{II-2}$$

Dans le cas de la LAO, les films sont très minces et les champs électriques très intenses. Ce qui entraîne l'approximation $\exp \left(-\frac{1}{2} qaE/kT \right) \rightarrow 0$. La vitesse de diffusion devient alors exponentiellement dépendante du champ électrique

$$v = \nu a \exp(-U/kT) \exp \left(\frac{1}{2} qaE/kT \right) \tag{II-3}$$

Pour calculer la vitesse de croissance de l'oxyde, on introduit les paramètres N , le nombre d'ions par unité de volume, et Ω , le volume d'oxyde par ion. La vitesse de croissance est simplement le produit de ces paramètres et de la probabilité de déplacement, soit

$$\frac{dh}{dt} = N \Omega \nu \exp(-U/kT) \exp \left(\frac{1}{2} qaE/kT \right) \tag{II-4}$$

Où h est la hauteur d'oxyde formé et t correspond au temps. Sachant que le champ électrique $E = V/h$, avec V la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon, et en définissant $u = u_0 \exp(-U/kT)$, $u_0 = N \Omega \nu$ et $h_0 = \frac{1}{2} qaV/kT$, la vitesse de croissance peut être réécrite plus simplement

$$\frac{dh}{dt} = u \exp(h_0/h) \tag{II-5}$$

Une solution approximative de l'intégration de cette équation pour $h \ll h_0$ est

$$ut \approx (h^2/h_0) \exp(-h_0/h) \quad (\text{II-6})$$

Comme nous le verrons par la suite, la validité mathématique de cette solution est discutable, l'approximation $h \ll h_0$ n'étant rapidement plus vérifiée ($h_0 \approx 10^{-8}m$). Cabrera et Mott introduisent une épaisseur h_L dans le terme pré-exponentiel correspondant à l'épaisseur maximale de l'oxyde à laquelle sa croissance s'arrête. En 1997, Stiévenard *et al.* adaptent ce modèle à la LAO [41] et définissent h_L tel que

$$h_L = V/E_L$$

Avec E_L étant le champ électrique minimum pour lequel la réaction d'oxydation est possible. Pour $h \ll h_0$, on obtient alors

$$\frac{h_0}{h} = \ln\left(\frac{h_L^2}{h_0 ut}\right) \quad (\text{II-7})$$

Cette équation est appelée relation logarithmique inverse de la cinétique de croissance de l'oxyde. Dans le but d'appliquer cette loi à la technique de LAO, Stiévenard *et al.* remplacent le temps t par W/v avec W correspondant à la largeur de l'oxyde et v la vitesse de déplacement de la pointe (e.g. la vitesse d'écriture). La relation devient

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_0} \ln(v) + \frac{1}{h_0} \ln\left(\frac{h_L^2}{h_0 u W}\right) \quad (\text{II-8})$$

En outre, on obtient une relation entre la hauteur et le potentiel appliqué pour une vitesse donnée à l'aide de la définition de $h_0 = \frac{1}{2} qaV/kT$

$$h = \frac{\frac{1}{2} qa/kT}{\ln(2h_L^2 vkT/uWqa) - \ln(V)} V \quad (\text{II-9})$$

Celle-ci montre que h varie linéairement avec V si $\ln(2h_L^2 vkT/uWqa) \gg \ln(V)$. Ce qui est notre cas pour $V \leq 10 V$ (e.g. $\ln(V) \leq 2,3$) et $\ln(2h_L^2 vkT/uWqa)$ de l'ordre 20-25 [41].

Comme nous le verrons dans la partie résultats, le formalisme de Cabrera et Mott décrit correctement la relation entre la hauteur d'oxyde et le potentiel appliqué. Mais la relation logarithmique inverse de la hauteur avec le temps d'exposition n'est pas satisfaite. De nombreux groupes de recherche, précédés par Avouris *et al.* [45], ont trouvé expérimentalement une relation directement logarithmique. Dubois et Bubendorff [46] remarquent aussi la contradiction mathématique lorsque l'on substitue la solution (II-7) dans l'équation originale (II-5) décrivant la vitesse de croissance, on obtient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{h_L^2}{h_0 t} \quad (\text{II-10})$$

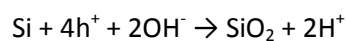
Dont la solution est sous forme logarithmique directe :

$$h = \frac{h_L^2}{h_0} \ln(t) \quad (\text{II-11})$$

Il est surprenant que, malgré ce problème, le formalisme de Cabrera et Mott prédit correctement la relation linéaire entre la hauteur d'oxyde et le potentiel appliqué pour l'oxydation anodique locale du silicium [47-49] mais aussi d'autres semi-conducteurs tels Si_3N_4 [10], GaAs [12-15, 50] et TiO_2 [19].

B - L'effet des charges d'espace

Le champ électrique joue un rôle primordial dans le formalisme de Cabrera et Mott. En effet, sans ce champ, la diffusion des ions à faible température, et par conséquent l'oxydation, est impossible. Par conséquent, toute modification de ce champ a une répercussion sur la vitesse de croissance de l'oxyde. Récemment, les expériences ont montré qu'une accumulation de charges d'espace dans l'oxyde, et son effet sur le champ électrique, était certainement le facteur limitant dans la croissance de cet oxyde. L'origine de ces charges est encore discutée par la communauté scientifique. Dagata *et al.* [51-54] démontrent une accumulation de charge pouvant provenir de la réaction d'oxydation suivante :



Ils décrivent alors la cinétique de formation de l'oxyde en proposant aussi un chemin réactionnel indirect :



En utilisant les équations de vitesse intégrées par Alberty et Miller [55], ils décrivent la croissance d'oxyde comme un produit de la compétition entre les processus direct et indirect. La formule obtenue décrivant la dépendance de la hauteur d'oxyde en fonction du temps de réaction est assez complexe et prend en compte trois constantes de réaction. Néanmoins, ce modèle met en évidence la présence de deux régimes différents. Dans un premier temps, l'oxydation suit un régime logarithmique. Après une seconde, la vitesse de croissance ralentit fortement pour atteindre rapidement un état stationnaire.

Lazzarino *et al.* [56], quant à eux, décrivent une présence de charges seulement à la surface de l'oxyde de silicium provenant d'un processus de photoémission. Néanmoins, peu importe la source des charges d'espace, le modèle décrivant la croissance de l'oxyde par LAO doit les prendre en compte. Le formalisme de Cabrera et Mott omet cet effet, ce qui peut expliquer la mauvaise prédiction du taux de croissance de l'oxyde. C'est pourquoi, nous présentons ensuite deux modèles empiriques intégrant l'effet des charges d'espace sur la cinétique de croissance de l'oxyde.

C - Cinétique selon une loi de puissance

En 1989, Wolters et Zegers-van Duynhoven démontrent que la description de l'oxydation thermique du silicium suivant une loi linéaire-parabolique [57]

$$t = \tau + (A/B)h + (1/B)h^2 \quad (\text{II-12})$$

où t et h sont respectivement un temps d'oxydation et une épaisseur d'oxyde sans dimension, A/B et $1/B$ sont respectivement les constantes de croissance linéaire et parabolique, et τ correspond à un terme correctif pour la croissance initiale, est en fait une approximation d'une loi de puissance [58], $t = Ch^\alpha$ avec C et α des constantes expérimentales. Pour décrire cette loi, Wolters et Zegers-van Duynhoven procèdent d'une manière assez similaire à Cabrera et Mott. Comme ces derniers, ils considèrent le transport ionique à travers l'oxyde en présence d'un champ électrique extérieur. La différence étant qu'ils incluent l'effet des charges d'espace. Wolters et Zegers-van Duynhoven

proposent que des charges positives s'accumulent près de l'interface silicium/oxyde, dues à des défauts apparaissant dans la structure de l'oxyde lors de sa formation rapide.

Bien que la LAO soit fondamentalement différente de l'oxydation thermique, une loi empirique proposée par Teuschler *et al.* [47] concorde remarquablement bien avec de nombreuses expériences :

$$h = \alpha(V - V_0)(t/t_0)^\gamma \quad (\text{II-13})$$

α et γ sont des paramètres expérimentaux, t_0 est une constante arbitraire et V_0 est le potentiel seuil à partir duquel l'oxydation a lieu. Ce modèle empirique a permis à Dubois et Bubendorff d'adapter le modèle de Wolters et Zegers-van Duynhoven pour la LAO. De manière non exhaustive, les principales étapes sont présentées ci-après [46].

Premièrement, il faut calculer le nombre de charges piégées. En considérant les interactions Coulombiennes entre les charges, la densité surfacique de charge N est égale à :

$$N = \frac{1}{s} \ln \left(1 + \frac{Q}{Q_0} \right)$$

Où s est égal à la surface qu'occupe une lacune pouvant piéger un oxyanion, Q correspond à la densité surfacique de charges (obtenu en intégrant le flux de charges provenant de la diffusion des oxyanions) et $Q_0 = q/sN_0\sigma$ où q est la charge électronique, σ est la section efficace de capture du piège et N_0 la densité surfacique maximale de pièges. Une grande concentration de ces charges capturées aura alors un effet considérable sur le champ électrique appliqué à travers la couche d'oxyde. Dans le modèle de Dubois et Bubendorff, ces charges positives sont confinées à l'interface silicium/oxyde à une distance h_0 dans l'oxyde de silicium car ils considèrent l'origine de ces charges dans l'insaturation des liaisons silicium rompues (voir figure II-5). Ainsi, entre l'interface silicium/oxyde et les charges d'espace, le champ électrique est diminué :

$$E_{eff} = E - \frac{qN}{\epsilon} \frac{h - h_0}{h}$$

où E_{eff} correspond au champ électrique effectif à proximité de l'interface silicium/oxyde, E est le champ électrique imposée par la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, q est la charge élémentaire, N est la densité surfacique de charges piégées et ϵ la constante diélectrique de l'oxyde.

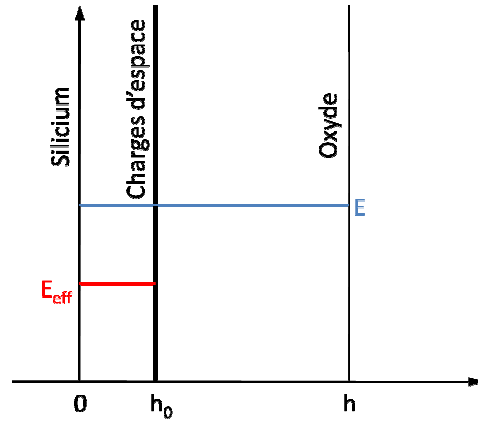


Figure II-5 – Localisation des charges d'espace et leur effet sur le champ électrique dans l'oxyde de silicium [46].

Le champ électrique dû à la différence de potentiel imposée entre la pointe et l'échantillon (en bleu) est réduit par la présence de charges d'espace à proximité de l'interface silicium/oxyde (en rouge)

Le flux d'oxyanions est alors limité dans cet espace où le champ électrique est réduit. Ce nouveau champ électrique est inséré dans l'équation générale de transport ionique de Cabrera et Mott (eq. II-2),

$$\frac{dh}{dt} = u_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{1}{2} qaE_{eff}/kT\right) \quad (\text{II-14})$$

Après quelques simplifications, la vitesse de croissance de l'oxyde devient [46]

$$\frac{dh}{dt} = u_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(\frac{h_a}{h}\right) \left(\frac{h}{h_b}\right)^{-\delta} \quad (\text{II-15})$$

h_a et h_b sont des constantes par rapport au temps, et $h_a \propto V$. Pour intégrer cette équation, Dubois et Bubendorff suppose que δ est un entier. Ceci ne correspond à aucune quantification physique, il s'agit juste d'une simplification mathématique pour obtenir une relation entre h et t . Une solution approximative est alors trouvée telle que :

$$h = h_b \left(\frac{t}{t_0}\right)^{1/(\delta+1)} = h_b \left(\frac{t}{t_0}\right)^\gamma \quad (\text{II-16})$$

avec t_0 étant une constante dépendante de la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon et γ étant une caractéristique expérimentale.

Une cinétique suivant une loi de puissance a été démontrée expérimentalement par différents groupes pour différents substrats. Pour leurs expériences sur du Si(111), Teuschler *et al.* ont montré que γ ne dépend pas du dopage et est égal à $1/4$ [47]. Kinser *et al.* mesurent $\gamma = 1/10$ pour l'oxydation de silicium (111) hydrogéné dans l'octadecane [59]. Dubois et Bubendorff obtiennent $\gamma = 1/5$ pour l'oxydation du TiO_2 . Malheureusement, la loi de puissance de ces derniers (eq. II-16) ne montre pas la proportionnalité entre h et V comme le montre la loi empirique de Teuschler (eq. II-13) ou l'adaptation de Stiévenard du formalisme de Cabrera et Mott (eq. II-9).

D - Cinétique selon une loi directement logarithmique

En 1997, Avouris *et al.* montrent expérimentalement que [45, 60]

$$\frac{dh}{dt} \propto \exp(-h/L) \quad (\text{II-17})$$

Où L est une longueur variant avec le potentiel appliqué. Ce comportement est en contradiction avec le modèle de Cabrera et Mott (équation II-5) qui rend compte de la diffusion ionique. Lawless rappelle le modèle de Mott considérant la diffusion électronique comme étape limitant la formation de l'oxyde [43]. Pour les films d'oxydes minces (e.g. inférieurs à 50 \AA), les électrons peuvent passer à travers la couche par effet tunnel. La probabilité d'un électron incident de pénétrer une barrière d'une hauteur U et d'une largeur h est donnée par

$$p = p_0 \exp \left[-\frac{2h}{\hbar} \sqrt{2mU} \right] \quad (\text{II-18})$$

Où p_0 est un facteur numérique proche de l'unité, \hbar est la constante de Planck réduite et m est la masse de l'électron. Si l'on suppose que la croissance de l'oxyde est contrôlée par cet effet tunnel, on obtient une vitesse de croissance telle que

$$\frac{dh}{dt} = C' \exp \left[-\frac{2h}{\hbar} \sqrt{2mU} \right] = C' \exp \left(-\frac{h}{h_0} \right) \quad (\text{II-19})$$

Avec C' de l'ordre de 10^7 cm.s^{-1} et $h_0 = \frac{\hbar}{2} (2mU)^{-1/2}$.

L'intégration de cette équation nous donne une loi logarithmique de la forme

$$h = A \ln (Bt + 1) \quad (\text{II-20})$$

Il faut remarquer que pour une épaisseur d'oxyde inférieure à 20 Å, les électrons peuvent traverser cette barrière aussi rapidement qu'ils sont utilisés pour la formation d'oxyanions. Pour ces films extrêmement fins, la cinétique de croissance est plus probablement dirigée par la diffusion ionique et donc par une loi de puissance. En outre, pour une épaisseur d'oxyde supérieure à 50 Å, l'effet tunnel n'est plus efficace et la croissance s'arrête ou bien est ensuite entretenue par une température permettant l'émission thermoionique des électrons.

Pour conclure à propos de ces nombreux modèles théoriques usités, il n'en existe aucun démontrant tous les aspects de l'oxydation anodique locale. Les modèles empiriques décrivent correctement la cinétique de croissance de l'oxyde alors que seul le modèle de Cabrera et Mott prédit correctement la proportionnalité entre h et V . En outre, ces modèles prennent en compte comme paramètre seulement la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon. Il faudrait aussi décrire les paramètres géométriques de la pointe, la distance de séparation pointe-substrat et le taux d'humidité.

4 - Résultats

Les différents modèles théoriques décrivent le processus d'oxydation anodique locale de façon très simplifiée. Les différents paramètres sont étudiés de manière indépendante les uns des autres. Cette étude tend à mieux appréhender le processus d'oxydation afin de contrôler les caractéristiques de l'oxyde formé. L'influence de différents paramètres sera détaillée dans le cas de l'oxydation anodique locale de surfaces de silicium dopé n ($\rho = 1\text{-}5 \Omega.\text{cm}$) greffées par des monocouches alkyles. Puis les résultats expérimentaux seront comparés aux modèles théoriques et à la littérature.

A - Les différents régimes de l'oxydation anodique locale

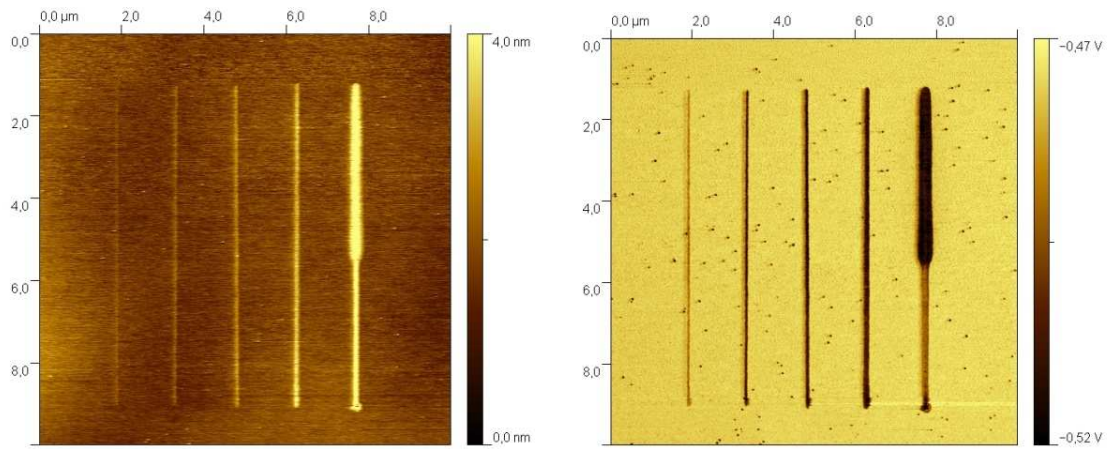


Figure II-6 – Images AFM topographique (gauche) et de friction (droite) après LAO d'une surface de n-Si(100) greffé dodécyle (-C₁₂H₂₅). Gamme de potentiel (de gauche à droite : +5 à +9 V) à une vitesse d'écriture constante ($v=0,1\mu\text{m/s}$). La tension est appliquée à l'échantillon et la pointe AFM est reliée à la terre.

Sur la figure II-6, on observe qu'il existe une tension seuil ainsi qu'une vitesse seuil (i.e. un temps d'exposition seuil) à partir desquelles les modifications de la surface sont observables. Si la vitesse d'écriture est trop rapide, aucune oxydation n'a lieu. Plus la vitesse d'écriture est rapide, plus la tension seuil sera aussi élevée. Nous nommerons V_{seuil} la tension minimale à partir de laquelle l'oxyde est détectable en topographie ($h \geq 0,2 \text{ nm}$). En dessous de V_{seuil} , il peut y avoir une oxydation modérée de la surface. Deux cas sont possibles : soit une modification est détectable en topographie mais aucune hauteur d'oxyde n'est mesurable. Dans ce cas, on peut supposer une dégradation partielle ou complète de la monocouche et une très faible formation d'oxyde. Soit on observe uniquement un contraste en friction. Dans ce cas, il s'agit uniquement d'une oxydation de la monocouche. Le contraste en friction sur les images AFM correspond à une torsion du cantilever différente lors du balayage de la surface, donc à une différence de force de frottement entre la pointe et l'échantillon. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de caractère hydrophile de l'oxyde et des fonctions carboxyles et du caractère hydrophobe de la monocouche alkyle [61].

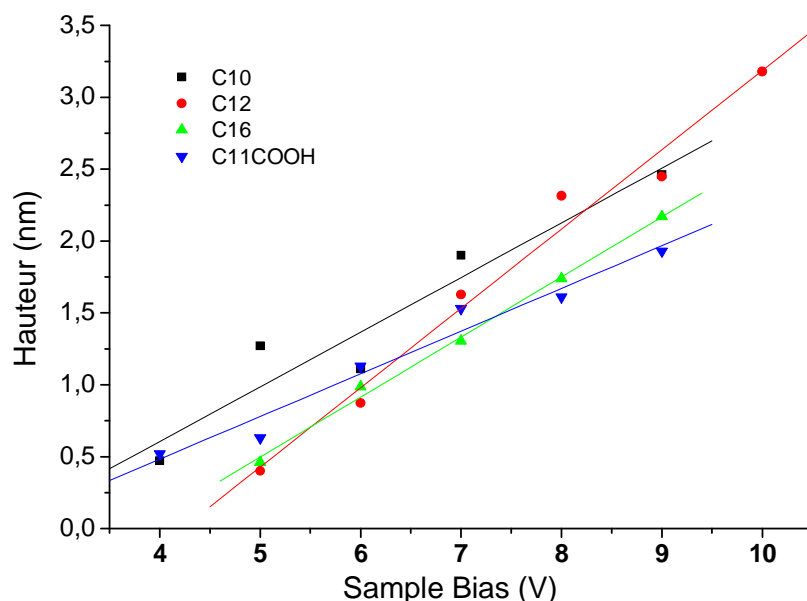


Figure II-7 – Hauteur d'oxyde en fonction du potentiel appliqué à une vitesse d'écriture constante ($v=0,1\mu\text{m/s}$). La surface est n-Si(100) modifiée par une monocouche organique.

La figure II-7 présente les hauteurs d'oxyde mesurées pour des gammes de potentiel à une même vitesse d'écriture sur des surfaces de silicium modifié par différents alcènes (décène, dodécène, hexadécène et acide undécylénique). En premier lieu, comme le prédit le formalisme de Cabrera et Mott, la hauteur est proportionnelle à la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon. On observe une V_{seuil} inférieure pour le décène et l'acide undécylénique (4 V) que pour le dodécène et l'hexadécène (5 V). De plus l'oxyde est généralement plus haut pour des chaînes alkyles plus petites quel que soit le potentiel appliqué. Ces résultats sont proches de la littérature : une étude effectuée sur p-Si(111) greffé octadécyle [8] montre une V_{seuil} de 7 V et une autre étude sur n-Si(100) greffé dodécyle montre une V_{seuil} de seulement 3 V mais cette faible valeur est discutée [62]. Sur le silicium hydrogéné nu, les valeurs de V_{seuil} mesurées varient de 2 à 5 V pour des substrats de dopage de type n et p respectivement [47]. Cette différence de facilité d'oxydation en fonction du type de dopage peut s'expliquer par la neutralisation des espèces oxydantes (chargées négativement) par les trous (charges positives) du substrat dopé p. Expérimentalement, pour des surfaces de silicium dopé p et modifié par des monocouches alkyles, il n'a été possible d'observer l'oxydation que pour une différence de potentiel de 10 V et une vitesse d'écriture de $0,01\mu\text{m/s}$.

De par la dispersion des mesures, hormis V_{seuil} , les paramètres décrivant la formation d'oxyde n'apparaissent pas être influencés par le type de monocouche organique. La pente $\frac{dh}{dV}$ varie peu ou

de manière non significative lorsqu'on prend en compte l'incertitude des mesures. En fait, l'état de surface est très important mais diffère déjà d'une expérience à une autre (même surface et pointe différente ou parfois même pointe mais localisation sur la surface différente). L'étude qualitative entre les variations de hauteurs d'oxyde avec la monocouche greffée n'est significative que pour V_{seuil} . Il est envisageable d'avoir V_{seuil} proportionnelle à la longueur de chaîne, cette longueur définissant l'épaisseur de la couche et donc l'épaisseur de la barrière que les ions et/ou électrons doivent franchir avant d'atteindre la surface. Il faut noter que V_{seuil} est non nul pour une surface hydrogénée. La monocouche alkyle ne fait donc qu'augmenter la barrière nécessaire pour démarrer l'oxydation.

Pour diminuer la dispersion des résultats, la cinétique de formation de l'oxyde est ensuite étudiée exclusivement pour une monocouche dodécyle, s'agissant du type d'échantillon regroupant le plus de résultats.

B - Comparaison entre les différents modèles cinétiques

Sur la figure II-8, on observe qu'il existe une vitesse seuil (v_{seuil}) correspondant à la vitesse maximale pour un potentiel donné à partir de laquelle aucune modification de la surface n'est observable.

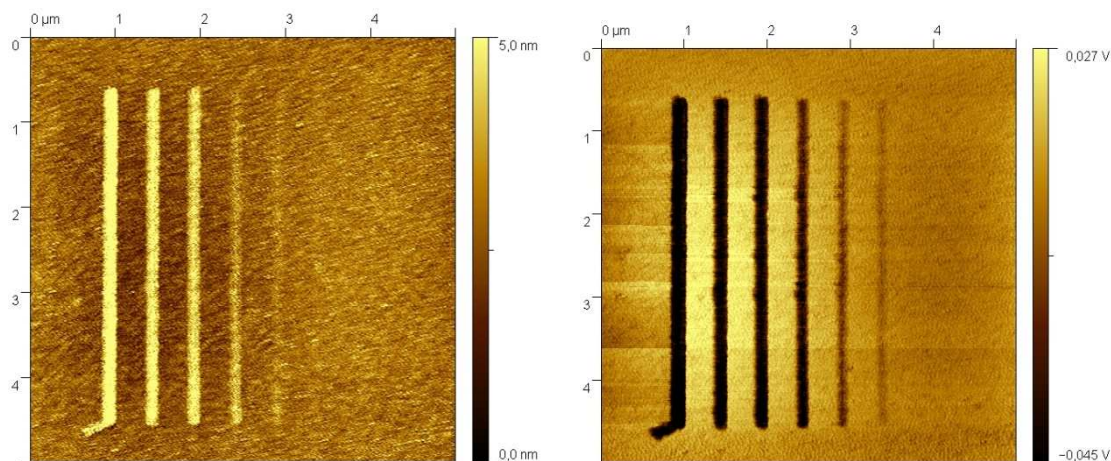


Figure II-8 – Images AFM topographique (gauche) et de friction (droite) après LAO d'une surface de n-Si(100) greffé dodécyle ($-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$). Gamme de vitesse (de gauche à droite : $v = 0,01$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1 ; $2 \mu\text{m/s}$) à potentiel constant ($V = 8 \text{ V}$)

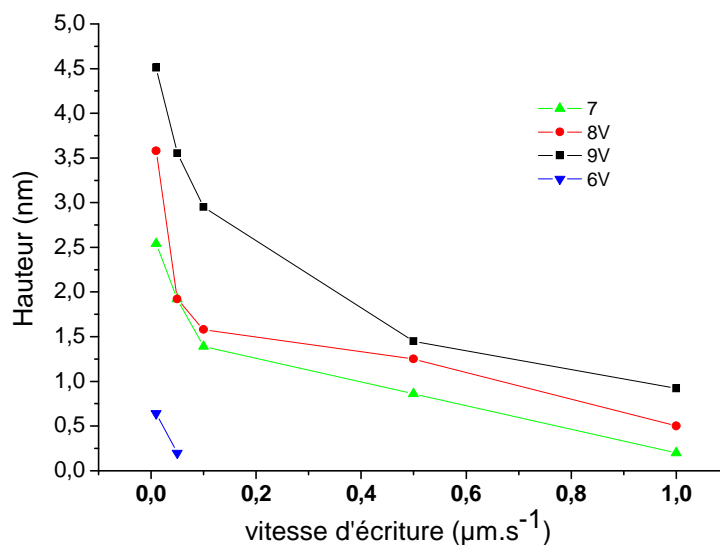


Figure II-9 – Hauteur d'oxyde en fonction de la vitesse d'écriture à potentiel constant.

La surface est n-Si(100) modifiée dodécyle.

La figure II-9 présente les hauteurs d'oxyde mesurées pour des gammes de vitesse à un même potentiel d'écriture sur des surfaces de silicium greffé dodécyle. On observe une dépendance de v_{seuil} avec le potentiel appliqué : plus celui-ci est bas, plus v_{seuil} est petite. Les différents modèles théoriques sont comparés dans la figure II-10. Tout d'abord, on remarque que la forme logarithmique inverse est la forme qui correspond le moins avec l'expérience (figure II-10 A). Ceci a déjà été démontré notamment par Avouris *et al.* D'autre part, la forme logarithmique directe obtient le meilleur coefficient de corrélation [$R^2 = 0,98$], ce qui est en accord avec la littérature (figure II-10 B). Quant à la loi de puissance, elle diverge des résultats notamment pour les vitesses d'écriture rapides (donc pour des courts temps d'exposition) (figure II-10 C). Ce qui peut s'expliquer pour des temps d'exposition aussi courts ($w \approx 100\text{nm} \rightarrow t \approx 0,2\text{ s}$) qui ne permettent pas d'atteindre un régime de croissance stable.

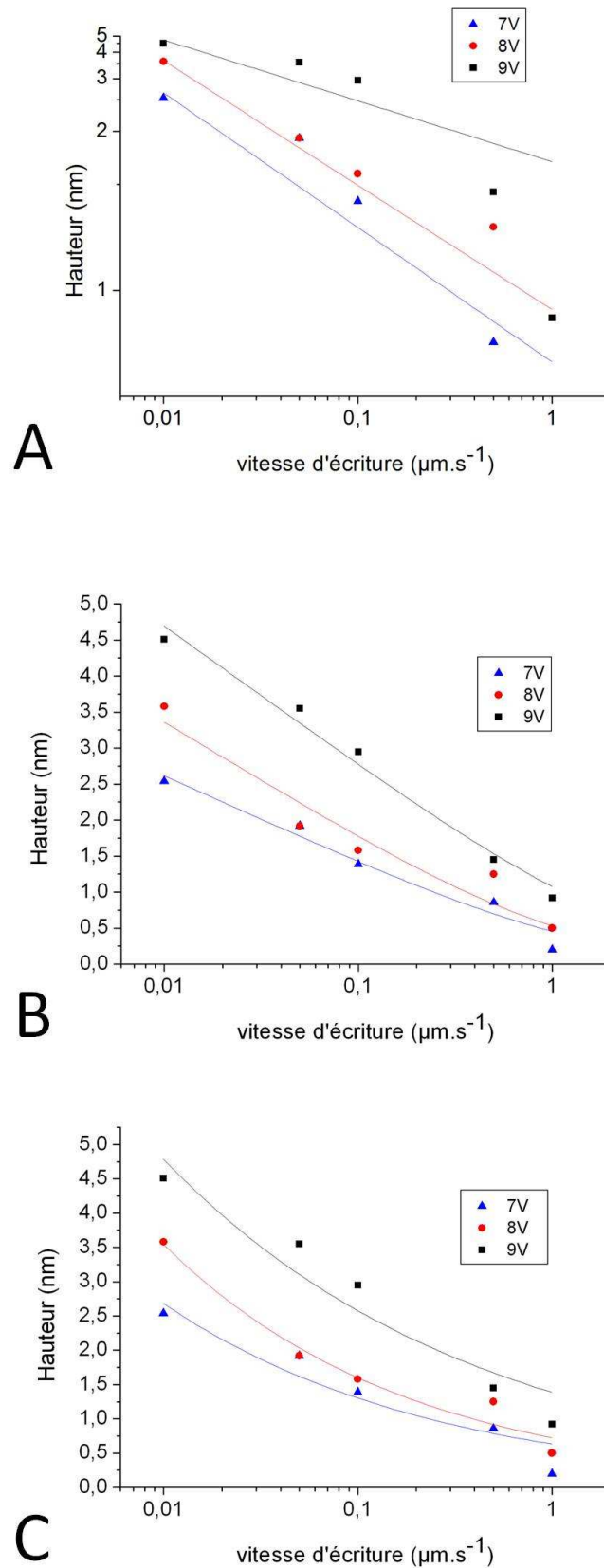


Figure II-10 – Hauteur d'oxyde en fonction de la vitesse d'écriture à potentiel constant.

Corrélation avec les différents modèles théoriques :

(A) modèle logarithmique inverse, (B) logarithmique direct, (C) loi de puissance.

La surface est n-Si(100) modifiée dodécyle.

La corrélation avec une loi de puissance nous donne une dépendance avec la vitesse en $v^{-0,26}$, soit en $t^{0,26}$, ce qui est très proche des études de Teuschler qui avait obtenu $\gamma=1/4$ pour ces études de LAO sur silicium.

En résumé, la croissance d'oxyde semble être composée de deux régimes. Dans un premier temps, pour de courts temps d'exposition, la croissance suit une loi logarithmique qui correspond à une croissance limitée par la diffusion des électrons. Ensuite, la croissance s'accélère et suit une loi de puissance ou logarithmique. Cela traduit une croissance limitée par la diffusion des ions et la présence de charges d'espace. Cette présence de deux régimes est prévue par Dagata *et al.*, leur modèle décrit une croissance rapide en premier lieu suivie par un ralentissement jusqu'à un état stationnaire [54]. Nous observons aussi cette tendance comme illustrée sur la figure II-11. La croissance de l'oxyde est très rapide jusqu'à une seconde puis, elle diminue fortement et la hauteur d'oxyde semble atteindre un maximum.

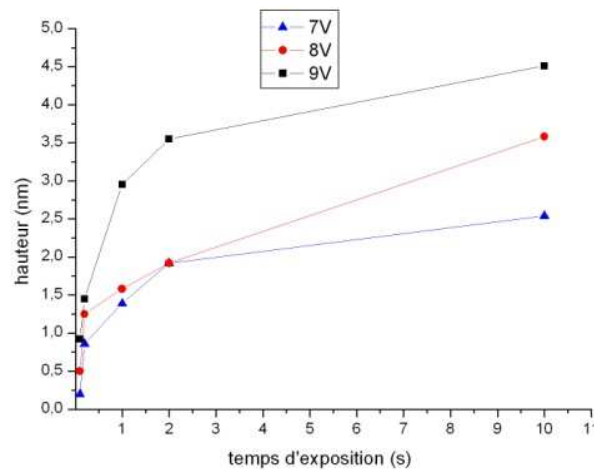


Figure II-11 – Hauteur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation
La surface est n-Si(100) modifiée dodécyle.

Les modèles théoriques présentés sont des modèles très simplifiés qui ne prennent pas en compte tous les paramètres influençant le processus d'oxydation. Par exemple, l'état local de la surface et les propriétés géométriques de la pointe sont très importants. Ainsi, les résultats sont souvent très dispersés d'une surface à une autre notamment si différentes pointes sont utilisées. D'autres paramètres environnementaux influencent aussi la résolution de l'oxyde, tels que le taux d'humidité par exemple.

C - Effet du taux d'humidité

Le taux d'humidité ambiant est mesuré pendant chaque manipulation. On observe sur la figure II-12 que le profil de l'oxyde varie largement avec l'humidité.

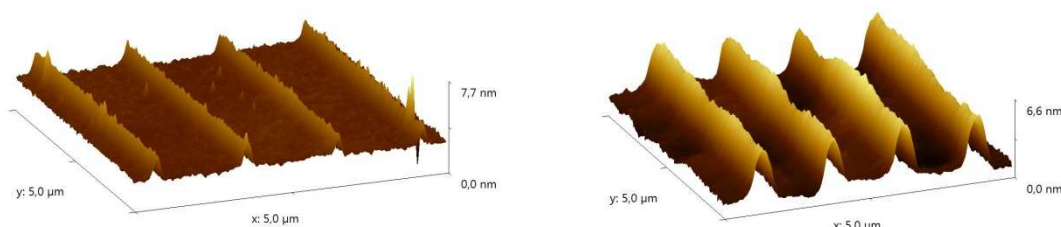


Figure II-12 – Image AFM d'une surface de n-Si(100) modifiée dodécyle après formation de traits d'oxyde par LAO à potentiel de 8V et une vitesse d'écriture de 1 µm/s.

La largeur des traits d'oxyde augmente considérablement avec le taux d'humidité (à gauche : 35% d'humidité ; à droite : 70% d'humidité)

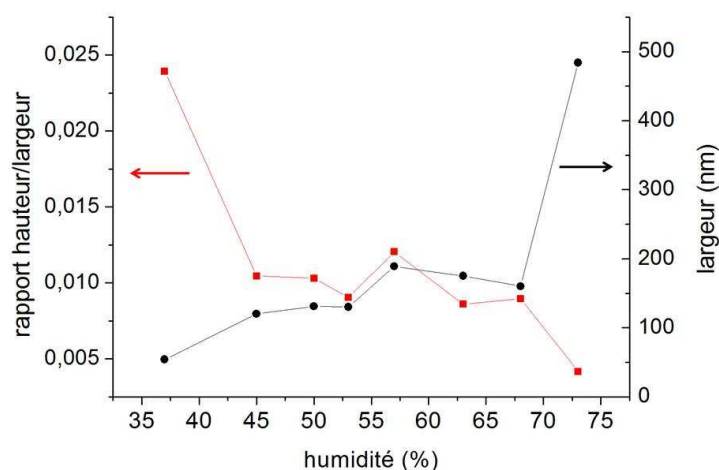


Figure II – 13 – Largeur et rapport hauteur/largeur des traits d'oxyde électrogénérés en fonction du taux d'humidité de l'air.

Sur la figure II-13, on peut distinguer 3 domaines d'influence de l'humidité. Entre 45 et 65% d'humidité, qui correspond aux conditions ambiantes les plus fréquentes, la largeur de l'oxyde formé est assez constante (env. 150 nm) ainsi que le rapport hauteur/largeur (env. 0,01, soit 1 nm de haut pour 100 nm de large). Par contre, pour des taux d'humidité élevés (> 70%) la largeur de l'oxyde augmente considérablement, ce qui diminue le rapport hauteur/largeur. A contrario, pour des taux d'humidité inférieurs à 45%, la largeur diminue jusqu'à des valeurs proches du diamètre de la pointe (50 nm). Bien que le rapport hauteur/largeur s'en retrouve grandement amélioré, il est parfois difficile d'obtenir les motifs d'oxyde dans des atmosphères aussi secs (ou désoxygénés), il faut alors utiliser des potentiels plus élevés.

Cette variation de la largeur avec le taux d'humidité se comprend très bien par l'épaisseur d'eau physisorbée sur la surface dans les conditions ambiantes. Le film d'eau est d'autant plus épais que l'humidité ambiante est importante. La pointe conductrice est alors plus immergée dans le film, étant donnée sa forme pyramidale (ou conique), la surface anodisée est alors d'autant plus large. Le même phénomène est aussi constaté pour l'oxydation locale d'autres matériaux comme le titane [40]. Par contre, lorsque l'air est très sec, la surface étant en plus hydrophobe, il n'y a plus un film d'eau continu sur la surface. Il faut donc que l'eau se condense entre la pointe et le substrat avant que l'oxydation ait lieu [63-65], ce qui rend moins stable l'oxydation au cours du déplacement de la pointe.

Des études montrent l'influence du ménisque d'eau entre la pointe et la surface sur la cinétique de croissance de l'oxyde. Ce ménisque se forme plus rapidement pour des surfaces hydrophiles, alors qu'un temps minimum d'exposition est nécessaire entre la pointe et une surface hydrophobe pour que de la vapeur d'eau se condense et permette ainsi la croissance d'oxyde [49].

Cet effet rend compte du double mécanisme mis en jeu dans la technique de LAO. Si la cinétique de croissance de l'oxyde correspond à un mécanisme induit par le champ électrique, le profil de l'oxyde est très influencé par l'aspect anodisation de la surface. Sans la couche d'eau, le champ électrique attendu sous la pointe serait très focalisé (rayon inférieur à 10nm dans le vide) [45]. La conductance de la couche d'eau sur les zones d'oxyde hydrophiles accélère donc sa croissance latérale.

D - Amélioration du profil de l'oxyde

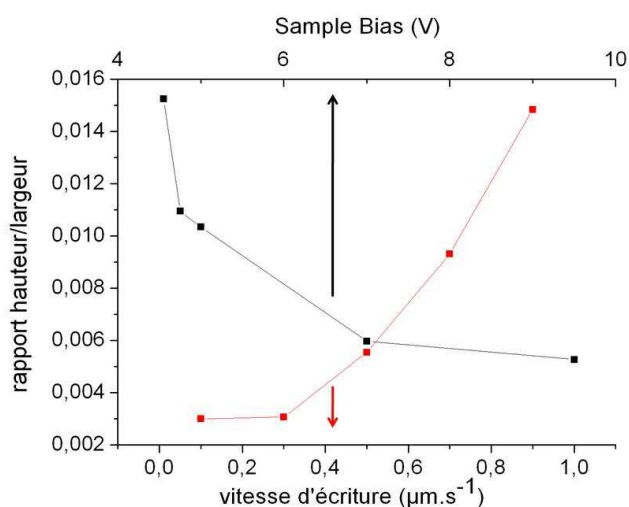


Figure II-14 – Rapport hauteur/largeur des traits d'oxyde électrogénérés en fonction de la différence de potentiel (en noir) et de la vitesse d'écriture (en rouge).

La largeur du trait d'oxyde augmente aussi avec la hauteur. Il est possible d'obtenir les meilleurs rapports hauteur/largeur pour les hauteurs les plus petites. Comme indiqué sur la figure II-14, les plus hauts rapports hauteur/largeur sont obtenus pour les vitesses d'écriture les plus élevées et les potentiels les plus bas.

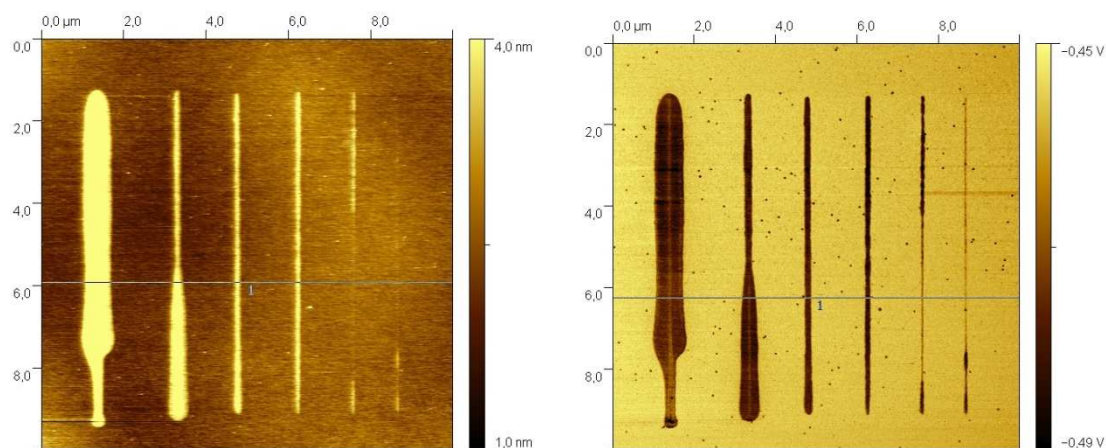


Figure II-15 – Images AFM topographique (gauche) et de friction (droite) de traits d'oxyde formés à un potentiel fixe (8 V) pour différentes vitesses d'écriture : de gauche à droite : $v = 0,01$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1 ; $2 \mu\text{m/s}$.

Il peut y avoir de nombreux désagréments durant le processus de LAO (figure II-15). Par exemple, pour des potentiels trop élevés et une vitesse d'écriture trop lente, la largeur de l'oxyde est parfois fortement augmentée. Ceci peut être dû à un élargissement du ménisque d'eau sous le fort champ électrique entre la pointe et l'échantillon. A l'opposé, une vitesse d'écriture trop élevée et un potentiel trop faible peut conduire à une modification non uniforme, avec ou sans oxydation de la surface. Les paramètres sont donc choisis de manière à obtenir une modification uniforme avec une résolution optimale, c'est-à-dire permettant d'obtenir un trait d'oxyde ayant le meilleur rapport hauteur/largeur.

Il existe d'autres techniques permettant d'améliorer la résolution de ces motifs d'oxyde : par exemple, il existe aussi des AFM conducteurs pouvant fonctionner en mode contact intermittent [48, 66-68]. L'utilisation d'un courant alternatif ou d'impulsions de potentiel [15] permet aussi d'augmenter le rapport hauteur/largeur de l'oxyde, la fréquence du courant permettant de contrer la formation de charges d'espace et ainsi d'accélérer la croissance verticale de l'oxyde [51-52]. L'utilisation de nanotubes de carbone comme pointes AFM conductrices a aussi permis d'obtenir une résolution latérale de 10 nm [69].

5 - Automatisation du procédé de lithographie

Afin d'obtenir des motifs complexes et des architectures élaborées, il est nécessaire d'avoir accès à plusieurs outils techniques avancés. Trois étapes sont cruciales : le scanner AFM doit être de type « closed-loop » afin de pouvoir positionner très précisément la pointe. Ensuite, le schéma à inscrire doit être de la forme d'un réseau de vecteurs bidimensionnels décrivant le déplacement de la pointe. Enfin, lorsque la surface doit être séparée de la platine AFM, il est nécessaire d'avoir un repérage de la surface permettant de se repositionner pour suivre ou induire des modifications successives.

A - Le scanner « Closed-Loop »

Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux qui se déforment sous un champ électrique (ou qui produisent un champ électrique s'ils sont déformés). Il est connu que la réponse de ces matériaux n'est pas linéaire mais logarithmique. Les déplacements des pointes AFM sont contrôlés par les déformations de ce type de matériaux. Bien qu'il existe une correction logicielle effectuée par calibrage du scanner, cela n'est pas suffisant pour positionner précisément la pointe ou pour contrôler son déplacement dans un repère cartésien. Les scanners « closed-loop » sont équipés de capteurs capacitifs qui permettent de corriger matériellement la non-linéarité des déformations. Ces scanners permettent alors un positionnement et un déplacement très précis de la pointe AFM.

B - La vectorisation d'image

Comme vu dans le chapitre I, les techniques de lithographie par microscopie à champ proche sont des techniques de réplique séquentielle. La pointe AFM doit donc se déplacer suivant l'ensemble du motif qu'elle doit dessiner. Différentes méthodes d'automatisation du tracé peuvent être envisagées, soit en utilisant l'interface logicielle si elle est disponible, soit en programmant soi-même le pilotage de la pointe [70]. La méthode de duplication d'image choisie consiste à dessiner les contours de l'originale. Pour la réplique de schémas composés de ligne, il est possible d'effectuer une détection de ligne. Pour cela, il existe des logiciels de Dessin Assisté par Ordinateur (DAO) qui permettent d'obtenir des réseaux de vecteurs habituellement utilisés pour le pilotage de tables traçantes ou de tables de découpes automatisées.

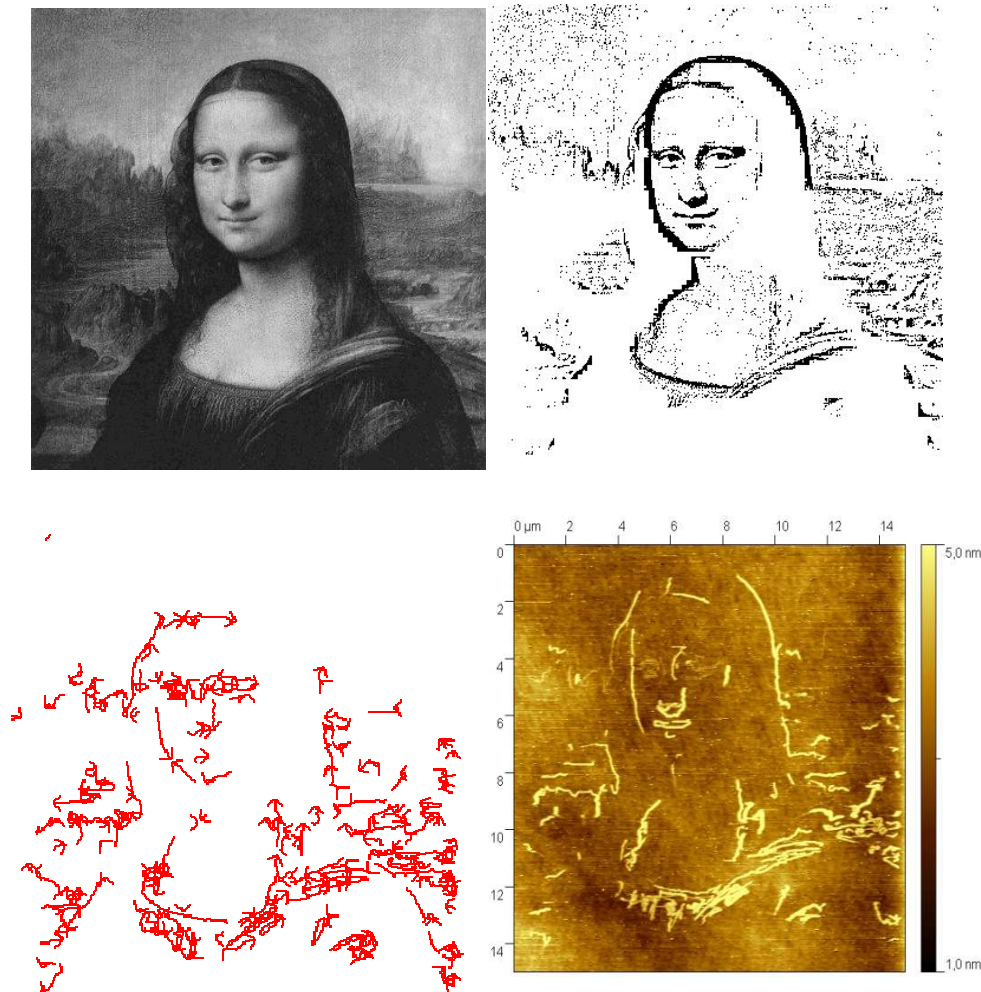


Figure II-16 – Fabrication d’un masque de lithographie séquentielle

en haut à gauche : copie noir et blanc de l’image à reproduire (La Joconde, L. de Vinci, 1503-06)

en haut à droite : image modifiée à l’aide de filtres d’intensité et de contraste

en bas à gauche : réseau de vecteurs décrivant les contours de l’image à reproduire

en bas à droite : reproduction des contours de l’image en oxyde de silicium sur une surface greffée par une monocouche organique

La méthode utilisée est illustrée par la figure II-16. A partir d’une image en noir et blanc, il faut modifier l’image en augmentant son contraste et en utilisant des filtres d’intensité (fournis dans le logiciel Scan2CAD) afin de faciliter la détection des contours du dessin. Ensuite, suivant le type de dessin original, on doit choisir entre une détection de contours (pour les formes pleines) ou une détection de ligne (pour les lignes). Le logiciel trace alors des vecteurs le long des formes détectées et leur attribue un sens arbitraire.

Le fichier obtenu contient les coordonnées des vecteurs. Ce fichier est lisible par le logiciel de nanolithographie (PicoLith) fourni par la société Scientec. Les déplacements de la pointe sont donc

scriptés à l'aide de cette interface logicielle. Les paramètres d'écriture sont aussi ajustables (potentiel, vitesse d'écriture, force setpoint...). Des exemples de motifs complexes obtenus par cette méthode sont présentés sur la figure II-17.

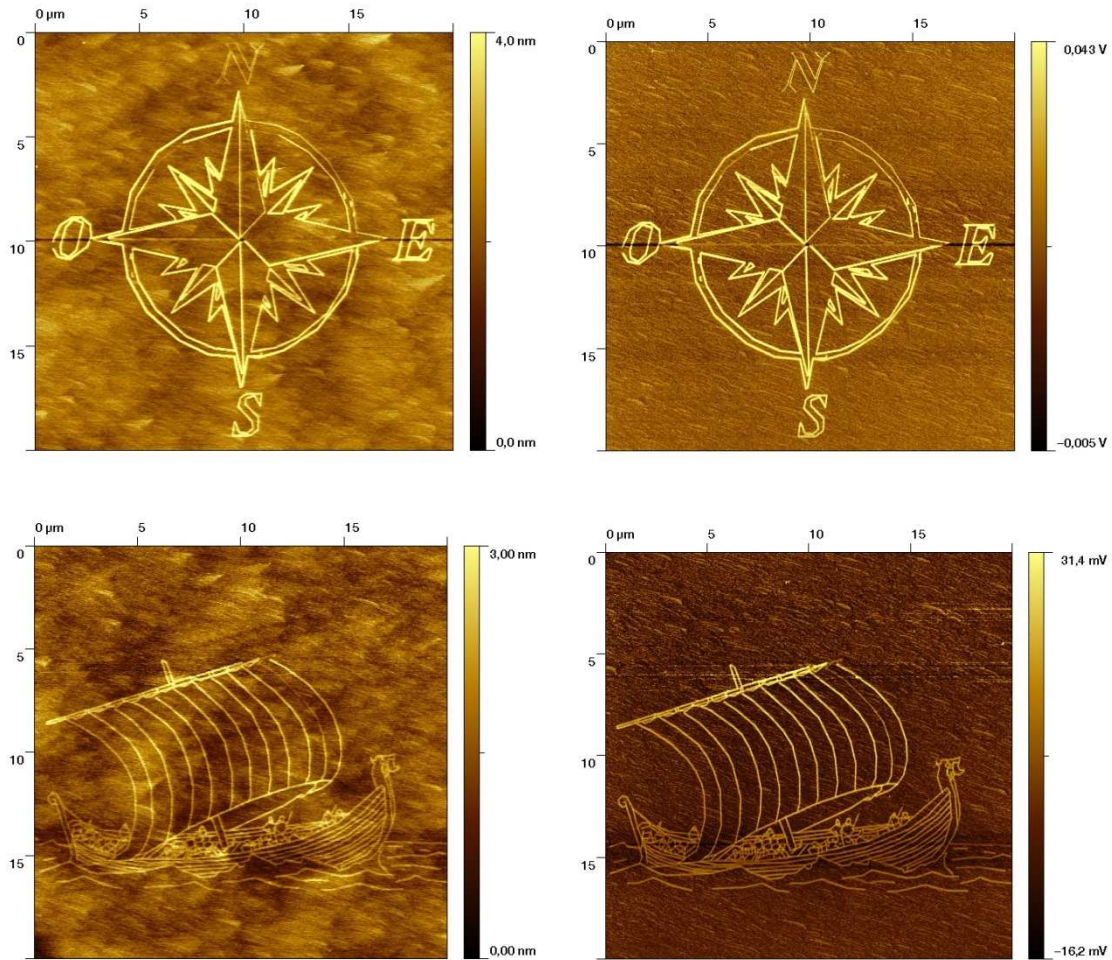


Figure II-17 – Images AFM topographique (gauche) et friction (droite) de motifs d'oxyde électrogénérés à l'aide d'une pointe AFM conductrice sur une surface n-Si(111) modifié hexadécyle.

C - L'étape d'alignement

Pour repositionner l'échantillon et enchaîner plusieurs modifications successives, il existe des tables de positionnement nanométrique. Au cours de cette étude, une méthode visuelle de repérage a été utilisée. A l'aide de la caméra CCD, il est possible de visualiser l'échantillon autour de la pointe. Cette étape est délicate mais indispensable pour obtenir des architectures élaborées.

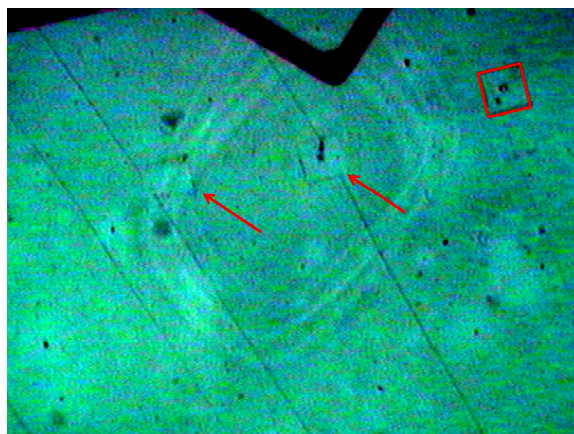


Figure II-18 – Photographie CCD d'un échantillon nanostructuré à proximité d'une pointe AFM

Sur la photographie II-18, on peut observer ce que représente la zone scannée maximale. Un dépôt d'or ayant rendu les modifications visibles à la caméra, il est possible d'observer trois carrés de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. L'un d'entre eux a été surligné en rouge, les deux autres sont indiqués par des flèches. La surface à retrouver est donc de la même taille que les leviers soutenant la pointe. Il faut donc pouvoir placer manuellement la pointe très précisément pour aligner des modifications successives.

Dans un premier temps, un éclat est gravé sur un bord de l'échantillon (flèche rouge dans la figure II-19 A). Cette marque sert de repère macroscopique. Une fois la pointe positionnée grossièrement à proximité, il faut s'en écarter d'une distance contrôlée en gardant certains défauts comme points de repères (cercles rouges – figure II-19 A et B). Ensuite, le placement de la pointe est repéré à l'aide des défauts caractéristiques à proximité (ellipse et cercles rouges – figure II-19 B et C). Enfin, le positionnement s'effectue toujours de cette manière tant que les mêmes points caractéristiques existent sur la surface (figure II-19 C).

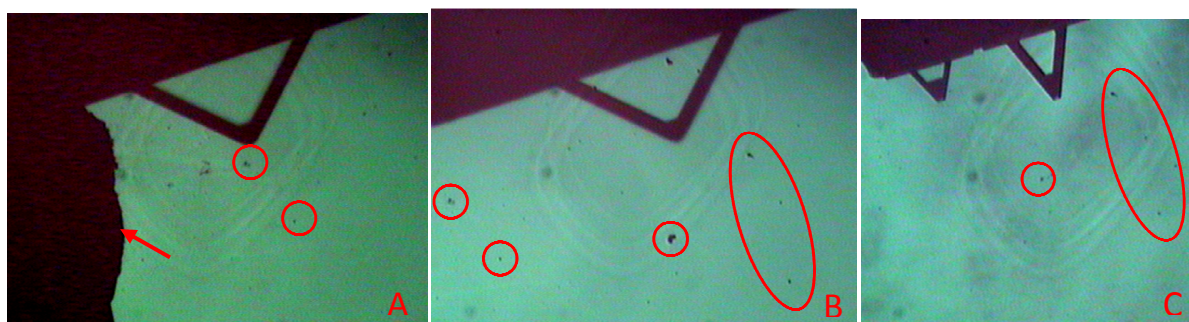


Figure II-19 – Positionnement de l'échantillon pour aligner ou suivre des modifications nanométriques successives sur silicium.

6 – Nanostructures de silicium hydrogéné dans une matrice organique

A – Nanostructures fonctionnelles sur surface de silicium modifié

La technique de LAO peut être contrôlée de façon à modérer l'oxydation. De cette manière, seules les fonctionnalités terminales sont oxydées. Il est ainsi possible d'obtenir des structures présentant des groupements acides au sein d'une monocouche présentant des groupements méthyles [71]. Une autre technique peut être de déprotéger des groupements esters activés N-hydroxysuccinimide (NHS) afin de les oxyder en groupement acide [39, 72]. Une grande variété de fonctions est modifiable par LAO [73-74] et d'autres réactions peuvent être induites en surface [75] pour obtenir des structurations fonctionnelles.

L'oxyde formé par LAO peut être utilisé pour y greffer sélectivement des silanes [76] et des molécules fonctionnelles [77]. L'oxyde peut aussi servir de masque de lithographie pour un transfert positif [77] ou négatif [78]. Enfin, l'oxyde de silicium formé peut être sélectivement dissout. C'est de cette manière que nous avons choisie de développer les nanostructures inscrites sur les surfaces de silicium modifié par une monocouche alkyle. Des motifs de silicium hydrogéné dans une matrice organique sont ainsi obtenus. Il est alors possible de greffer à nouveau des alcènes [76] ou de déposer sélectivement un métal sur les motifs hydrogénés obtenus [79].

B – Dissolution sélective de l'oxyde de silicium

Après formation des motifs d'oxyde sur la surface de silicium modifié alkyle, celle-ci est plongée dans une solution de HF 2% pendant 2 min. La zone modifiée est ensuite imagée par AFM en repositionnant l'échantillon comme indiqué dans le paragraphe 5-C. Les motifs initialement en relief de la surface sont maintenant en creux (figure II-20). Cela met en évidence la nature chimique de l'oxyde de silicium car la dissolution par de l'acide fluorhydrique est sélective pour couper les liaisons Si-O [80]. Nous remarquons, sur la figure II-20, que le traitement à l'acide fluorhydrique a aussi permis de nettoyer la surface. En effet, après greffage, de nombreuses poussières étaient présentes sur la surface alors qu'elles ne le sont plus après trempage dans l'acide fluorhydrique.

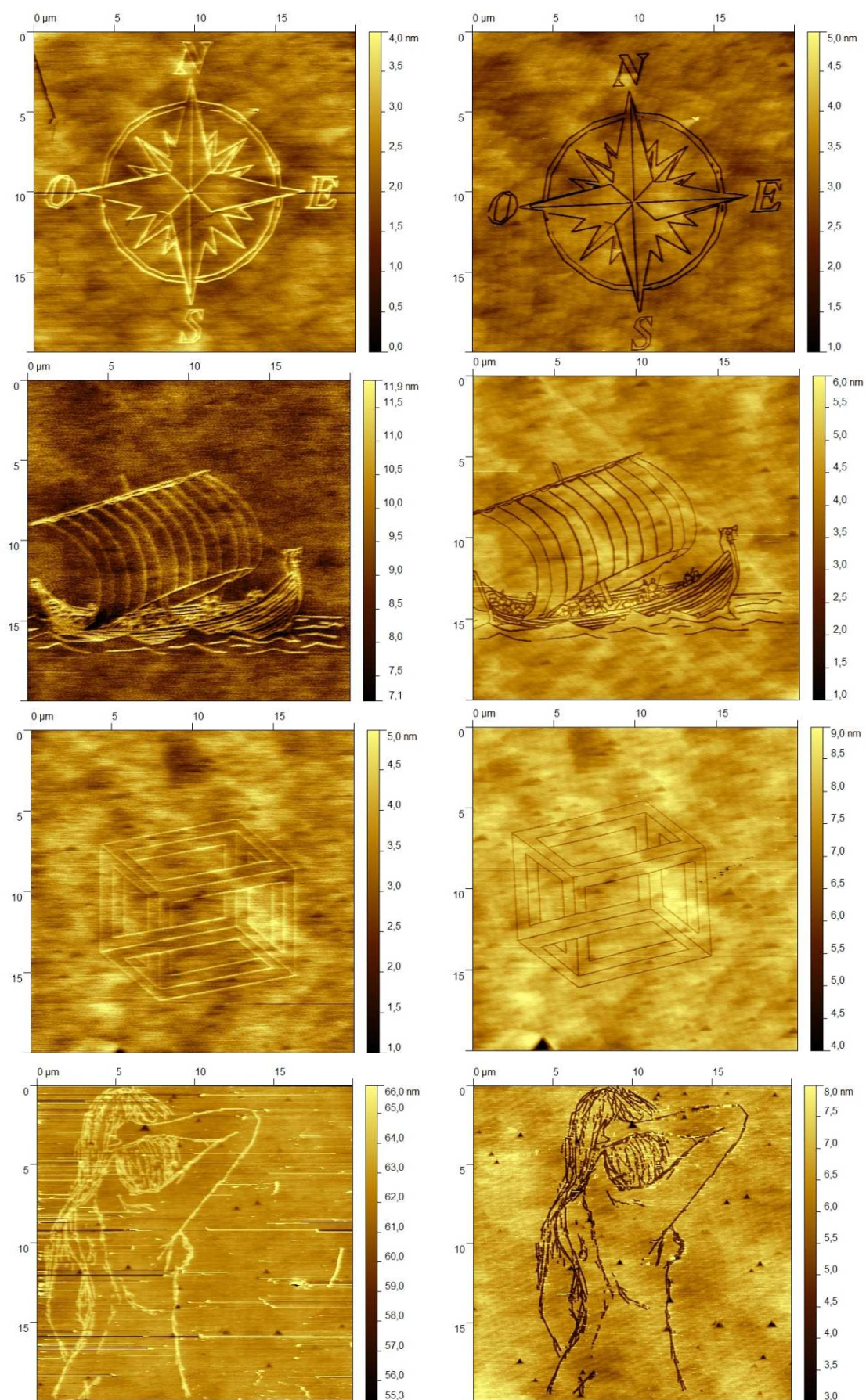


Figure II-20 – Motifs d'oxyde formés par LAO sur surface de n-Si(111) modifié par une monocouche d'acide undécanoïque avant (à gauche) et après (à droite) trempage dans HF 2% pendant 2 min.

7 - Conclusions

A partir d'une surface de silicium passivé par une monocouche organique, nous avons pu inscrire des motifs d'oxyde ayant une résolution nanométrique contrôlable. La hauteur de l'oxyde est en accord avec les modèles de croissance de films minces. Par contre, la largeur de l'oxyde, définissant la résolution du motif inscrit, dépend beaucoup des conditions opératoires, notamment de l'humidité ambiante. Grâce à un déplacement de la pointe assisté par ordinateur, nous avons pu dessiner des motifs à géométrie complexe. Ces motifs d'oxyde peuvent être utilisés comme tels ou fonctionnalisés par des silanes. Nous avons choisi de les dissoudre sélectivement dans HF dilué afin de pouvoir fonctionnaliser localement la surface de silicium sans oxyde. Il sera ainsi possible de coupler les propriétés électroniques du semi-conducteur avec les fonctionnalisations ultérieures.

Dans le chapitre suivant, nous démontrons que les motifs hydrogénés peuvent être utilisés pour le dépôt de nanoparticules métalliques (comme l'or).

Références

1. Dagata J.A., Schneir J., Harary H.H., Evans C.J., Postek M.T., and Bennett J., *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*. Appl. Phys. Lett., 1990. **56**: p. 2001-2003.
2. Day H.C. and Allee D.R., *Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1993. **62**: p. 2691-2693.
3. Barniol N., Perez-Murano F., and Aymerich X., *Modification of HF-treated silicon (100) surfaces by scanning tunneling microscopy in air under imaging conditions*. Appl. Phys. Lett., 1992. **61**: p. 462-464.
4. Fay P., Brockenbrough R.T., Abeln G., Scott P., Agarwala S., Adesida I., and Lyding J.W., *Scanning tunneling microscope stimulated oxidation of silicon (100) surfaces*. J. Appl. Phys., 1994. **75**: p. 7545-7549.
5. Tsau L., Wang D., and Wang K.L., *Nanometer scale patterning of silicon (100) surfaces by an atomic force microscope operating in air*. Appl. Phys. Lett., 1994. **64**: p. 2133-2135.
6. Barniol N., Pérez-Murano F., Abadal G., Ye J.H., and Aymerich X., *Field induced nanomodification on silicon (100) with scanning tunneling microscopy*. Microelectron. Eng., 1995. **27**: p. 27-30.
7. Xie X.N., Chung H.J., Sow C.H., and Wee A.T.S., *Oxide growth and its dielectrical properties on alkylsilated native-SiO₂/Si surface*. Chem. Phys. Lett., 2004. **2004**: p. 446-451.
8. Yang M., Zheng Z., Liu Y., and Zhang B., *Kinetics of Atomic Force Microscope-Based Scanned Probe Oxidation on an Octadecylated Silicon(111) Surface*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 10365-10373.
9. Umezu I., Yoshida T., Matsumoto K., Sugimura A., and Inada M., *Nanoscale anodization of an amorphous silicon surface with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**: p. 1492-1493.
10. Chien F.S.-S., Chou Y.C., Chen T.T., Hsieh W.-F., Chao T.-S., and Gwo S., *Nano-oxidation of silicon nitride films with an atomic force microscope: Chemical mapping, kinetics, and applications*. J. Appl. Phys., 2001. **89**: p. 2465-2472.
11. Dagata J.A., Tseng W., Bennett J., Schneir J., and Harary H.H., *Nanolithography on III-V semiconductor surfaces using a scanning tunneling microscope operating in air*. J. Appl. Phys., 1991. **70**: p. 3661-3665.
12. Okada Y., Amano S., Kawabe M., Shimbo B.N., and Harris J.J.S., *Nanoscale oxidation of GaAs-based semiconductors using atomic force microscope*. J. Appl. Phys., 1998. **83**: p. 1844-1847.
13. Okada Y., Amano S., Kawabe M., and Harris J.J.S., *Basic mechanisms of an atomic force microscope tip-induced nano-oxidation process of GaAs*. J. Appl. Phys., 1998. **83**: p. 7998-8001.
14. Okada Y., Iuchi Y., Kawabe M., and Harris J.J.S., *Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process*. J. Appl. Phys., 2000. **88**: p. 1136-1140.
15. Okada Y., Iuchi Y., and Kawabe M., *Scanning probe microscope tip-induced oxidation of GaAs using modulated tip bias*. J. Appl. Phys., 2000. **87**: p. 8754-8758.
16. Heinzl T., Held R., Lüscher S., Ensslin K., Wegscheider W., and Bichler M., *Electronic properties of nanostructures defined in Ga[Al]As heterostructures by local oxidation*. Physica E, 2001. **9**: p. 84-93.
17. Sugimura H., Uchida T., Kitamura N., and Masuhara H., *Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Titanium*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 4352-4357.
18. Lemeshko S., Gavrilov S., Shevyakov V., Roshin V., and Solomatenko R., *Investigation of tip-induced ultrathin Ti film oxidation kinetics*. Nanotechnology, 2001. **12**: p. 273-276.
19. Garipcan B., Winters J., Atchison J.S., Cathell M.D., Schiffman J.D., Leafer O.D., Nonnenmann S.S., Schauer C.L., Piskin E., Nabat B., and Spanier J.E., *Controllable Formation of Nanoscale Patterns on TiO₂ by Conductive-AFM Nanolithography*. Langmuir, 2008. **24**: p. 8944-8949.

20. Myrha S., *Manipulation of Si oxide and electrically conducting carbon films by scanning probe microscopy (SPM): nano-lithography and nano-machining*. Thin Solid Films, 2004. **459**: p. 90-94.
21. Schneegans O., Moradpour A., Boyer L., and Ballutaud D., *Nanosized Electrochemical Cells Operated by AFM Conducting Probes*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: p. 9882-9887.
22. Dagata J.A., *Device Fabrication by Scanned Probe Oxidation*. Science, 1995. **270**: p. 1625-1626.
23. Snow E.S. and Campbell P.M., *Fabrication of nanostructures with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1994. **64**: p. 1932-1934.
24. Snow E.S. and Campbell P.M., *AFM Fabrication of Sub-10-Nanometer Metal-Oxide Devices with in Situ Control of Electrical Properties*. Science, 1995. **270**: p. 1639-1641.
25. Campbell P.M., Snow E.S., and McMarr P.J., *Nanofabrication with proximal probes*. Surf. Sci., 1996. **361/362**: p. 870-873.
26. Held R., Heinzl T., Studerus P., Ensslin K., and Holland M., *Semiconductor quantum point contact fabricated by lithography with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 2689-2691.
27. Luscher S., Fuhrer A., Held R., Heinzl T., Ensslin K., and Wegscheider W., *In-plane gate single-electron transistor in Ga[Al]As fabricated by scanning probe lithography*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**: p. 2452-2454.
28. Archanjo B.S., Silveira G.V., Goncalves A.-M.B., Alves D.C.B., Ferlauto A.S., Lacerda R.G., and Neves B.R.A., *Fabrication of Gas Nanosensors and Microsensors via Local Anodic Oxidation*. Langmuir, 2009. **25**: p. 602-605.
29. Liu Z., Yasseri A.A., Lindsey J.S., and Bocian D.F., *Molecular Memories That Survive Silicon Device Processing and Real-World Operation*. Science, 2003. **302**: p. 1543-1545.
30. Held R., Vancura T., Heinzl T., Ensslin K., Holland M., and Wegscheider W., *In-plane gates and nanostructures fabricated by direct oxidation of semiconductor heterostructures with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 262-264.
31. Held R., Luscher S., Heinzl T., Ensslin K., and Wegscheider W., *Fabricating tunable semiconductor devices with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**: p. 1134-1136.
32. Mo Y., Wang Y., Pu J., and Bai M., *Precise Positioning of Lubricant on a Surface Using the Local Anodic Oxide Method*. Langmuir, 2008. **25**: p. 40-42.
33. Campbell P.M. and Snow E.S., *Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices*. Mater. Sci. Eng., 1998. **B51**: p. 173-177.
34. Snow E.S., Campbell P.M., and Perkins F.K., *High speed patterning of a metal silicide using scanned probe lithography*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**: p. 1476-1478.
35. Wade C.P. and Chidsey C.E.D., *Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111)*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 1679-1681.
36. Allongue P., Henry De Villeneuve C., Morin S., Boukherroub R., and Wayner D.D.M., *The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40% NH₄F revisited*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 4591-4598.
37. Asanuma H., Lopinski G.P., and Yu H.-Z., *Kinetic Control of the Photochemical Reactivity of Hydrogen-Terminated Silicon with Bifunctional Molecules*. Langmuir, 2005. **21**: p. 5013-5018.
38. Faucheux A., Gouget-Laemmel A.C., Henry De Villeneuve C., Boukherroub R., Ozanam F., Allongue P., and Chazaviel J.-N., *Well-Defined Carboxyl-Terminated Alkyl Monolayers Grafted onto H-Si(111): Packing Density from a Combined AFM and Quantitative IR Study*. Langmuir, 2006. **22**: p. 153-162.
39. Yang M., Wouters D., Giesbers M., Schubert U.S., and Zuilhof H., *Local Probe Oxidation of Self-Assembled Monolayers on Hydrogen-Terminated Silicon*. ACS Nano, 2009. **3**: p. 2887-2900.

40. Sugimura H., Uchida T., Kitamura N., and Masuhara H., *Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography*. Appl. Phys. Lett., 1993. **63**: p. 1288-1290.
41. Stiévenard D., Fontaine P.A., and Dubois E., *Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation*. Appl. Phys. Lett., 1997. **70**: p. 3272-3274.
42. Cabrera N. and Mott N.F., *Theory of the oxidation of metals*. Rep. Prog. Phys., 1949. **12**: p. 163-184.
43. Lawless K.R., *The oxidation of metals*. Rep. Prog. Phys., 1974. **37**: p. 231-316.
44. Jang J.-W., Sanedrin R.G., MasPOCH D., Hwang S., Fujigaya T., Jeon Y.-M., Vega R.A., Chen X., and Mirkin C.A., *Electrically Biased Nanolithography with KOH-Coated AFM Tips*. Nano Lett., 2008. **8**: p. 1451-1455.
45. Avouris P., Hertel T., and Martel R., *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**: p. 285-287.
46. Dubois E. and Bubendorff J.-L., *Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth*. J. Appl. Phys., 2000. **87**: p. 8148-8154.
47. Teuschler T., Mahr K., Miyazaki S., Hundhausen M., and Ley L., *Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111):H by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics*. Appl. Phys. Lett., 1995. **67**: p. 3144-3146.
48. Fontaine P.A., Dubois E., and Stiévenard D., *Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon*. J. Appl. Phys., 1998. **84**: p. 1776-1781.
49. Snow E.S., Jernigan G.G., and Campbell P.M., *The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**: p. 1782-1784.
50. Cervenka J., Kalousek R., Bartosík M., Skoda D., Tomanec O., and Sikola T., *Fabrication of nanostructures on Si(100) and GaAs(100) by local anodic oxidation*. Appl. Surf. Sci., 2006. **253**: p. 2373-2378.
51. Dagata J.A., Inoue T., Itoh J., and Yokoyama H., *Understanding scanned probe oxidation of silicon*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 271-273.
52. Dagata J.A., Inoue T., Itoh J., Matsumoto K., and Yokoyama H., *Role of space charge in scanned probe oxidation*. J. Appl. Phys., 1998. **84**: p. 6891-6900.
53. Morimoto K., Pérez-Murano F., and Dagata J.A., *Density variations in scanned probe oxidation*. Appl. Surf. Sci., 2000. **158**: p. 205-216.
54. Dagata J.A., Pérez-Murano F., Abadal G., Morimoto K., Inoue T., Itoh J., and Yokoyama H., *Predictive model for scanned probe oxidation kinetics*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**: p. 2710-2712.
55. Alberty R.A. and Miller W.G., *Integrated Rate Equations for Isotopic Exchange in Simple Reversible Reactions*. J. Chem. Phys., 1957. **26**: p. 1231-1237.
56. Lazzarino M., Heun S., Ressel B., Prince K.C., Pingue P., and Ascoli C., *Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy*. Appl. Phys. Lett., 2002. **81**: p. 2842-2844.
57. Deal B.E. and Grove A.S., *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*. J. Appl. Phys., 1965. **36**: p. 3770-3778.
58. Wolters D.R. and Zegers-Van Duynhoven A.T.A., *Kinetics of dry oxidation of silicon. I. Space-charge-limited growth*. J. Appl. Phys., 1989. **65**: p. 5126-5133.
59. Kinser C.R., Schmitz M.J., and Hersam M.C., *Kinetics and Mechanism of Atomic Force Microscope Local Oxidation on Hydrogen-Passivated Silicon in Inert Organic Solvents*. Adv. Mater., 2006. **18**: p. 1377-1380.
60. Avouris P., Martel R., Hertel T., and Sandstrom R., *AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals*. Appl. Phys. A, 1998. **66**: p. S659-S667.

61. Teuschler T., Mahr K., Miyazaki S., Hundhausen M., and Ley L., *Nanometer-scale modification of the tribological properties of Si(100) by scanning force microscope*. Appl. Phys. Lett., 1995. **66**: p. 2499-2501.
62. Graaf H., Baumgärtel T., Vieluf M., and Von Borczyskowski C., *Local anodic oxidation on dodecyl terminated silicon(100)*. Superlattice Microst., 2008. **44**: p. 402-410.
63. Garcia R., Calleja M., and Perez-Murano F., *Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation*. Appl. Phys. Lett., 1998. **72**: p. 2295-2297.
64. Garcia R., Calleja M., and Rohrer H., *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*. J. Appl. Phys., 1999. **86**: p. 1898-1903.
65. Calleja M., Tello M., and Garcia R., *Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy*. J. Appl. Phys., 2002. **92**: p. 5539-5542.
66. Pérez-Murano F., Abadal G., Barniol N., Aymerich X., Servat J., Gorostiza P., and Sanz F., *Nanometer-scale oxidation of Si(100) surfaces by tapping mode atomic force microscopy*. J. Appl. Phys., 1995. **78**: p. 6797-6801.
67. Calleja M. and Garcia R., *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**: p. 3427-3429.
68. Tello M. and Garcia R., *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*. Appl. Phys. Lett., 2001. **79**: p. 424-426.
69. Dai H., Franklin N., and Han J., *Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography*. Appl. Phys. Lett., 1998. **73**: p. 1508-1510.
70. Cruchon-Dupeyrat S., Porthun S., and Liu G.-Y., *Nanofabrication using computer-assisted design and automated vector-scanning probe lithography*. Appl. Surf. Sci., 2001. **175-176**: p. 636-642.
71. Lee S.H., Ishizaki T., Saito N., and Takai O., *Local generation of carboxyl groups on an organic monolayer through chemical conversion using scanning probe anodization*. Mater. Sci. Eng. C, 2007. **27**: p. 1241-1246.
72. Maoz R., Frydman E., Cohen S.R., and Sagiv J., *"Constructive Nanolithography": Inert Monolayers as Patternable Templates for In-Situ Nanofabrication of Metal-Semiconductor-Organic Surface Structures - A Generic Approach*. Adv. Mat., 2000. **12**: p. 725-731.
73. Maoz R., Cohen S.R., and Sagiv J., *Nanoelectrochemical Patterning of Monolayer Surfaces: Toward Spatially Defined Self-Assembly of Nanostructures*. Adv. Mat., 1999. **11**: p. 55-61.
74. Lee S.H., Ishizaki T., Saito N., and Takai O., *Electrochemical soft lithography of an 1,7-octadiene monolayer covalently linked to hydrogen-terminated silicon using scanning probe microscopy*. Surf. Sci., 2007. **601**: p. 4206-4211.
75. Maoz R., Frydman E., Cohen S.R., and Sagiv J., *Constructive Nanolithography: Site-Defined Silver Self-Assembly on Nanoelectrochemically Patterned Monolayer Templates*. Adv. Mat., 2000. **12**: p. 424-429.
76. Ara M., Graaf H., and Tada H., *Nanopatterning of alkyl monolayers covalently bound to Si(111) with an atomic force microscope*. Appl. Phys. Lett., 2002. **80**: p. 2565-2567.
77. Graaf H., Vieluf M., and Von Borczyskowski C., *Selective Binding of dye molecules and CdSe nanocrystals on nanostructures generated by AFM lithography of silicon surfaces*. Nanotechnology, 2007. **18**: p. 265306-265311.
78. Snow E.S., Juan W.H., Pang S.W., and Campbell P.M., *Si Nanostructures fabricated by anodic oxidation with an atomic force microscope and etching with an electron cyclotron resonance source*. Appl. Phys. Lett., 1995. **66**: p. 1729-1731.
79. Sugimura H., Takai O., and Nakagiri N., *Scanning probe lithography for electrode surface modification*. J. Electroanal. Chem., 1999. **473**: p. 230-234.
80. Tsau L., Wang D., and Wang K.L., *Nanometer scale patterning of silicon (100) surfaces by an atomic force microscope operating in air*. Applied Physics Letters, 1994. **64**: p. 2133-2135.

Chapitre III – Dépôt métallique localisé sur surfaces de silicium nanostructuré

1 – Introduction

De nombreuses applications nécessitent le recouvrement de surfaces par un métal. De nombreuses techniques de métallisation de surfaces sont utilisées à l'échelle industrielle. Parmi elles, la galvanoplastie est très largement utilisée pour réduire un métal à la surface d'une pièce métallique servant de cathode dans un bain de sel métallique. L'épaisseur du dépôt sous courant continu peut être contrôlée par le temps d'exposition.

Le dépôt par déplacement galvanique est une technique très intéressante pour l'industrie : le coût énergétique est diminué car la réaction est spontanée. Peu de matière est mise en jeu, diminuant le coût des bains par rapport à la galvanoplastie. De plus, la réaction est très rapide. Les caractéristiques de ces dépôts sont aussi séduisantes : il est possible de déposer de très faibles quantités sur de très petites zones et sur des zones difficilement accessibles (i.e. sur des petits objets à géométrie complexe comme les microsystèmes électromécaniques [1]).

L'industrie des circuits intégrés utilise fondamentalement le dépôt métallique par déplacement galvanique notamment de cuivre [2]. L'industrie de la micro-électronique, qui s'intéresse au dépôt localisé de métaux sur des semi-conducteurs, demande aussi que l'interface métal/semiconducteur soit exempte de défaut et d'impureté. Cette méthode présente aussi l'avantage de ne pas nécessiter l'intervention de tensio-actifs, de solvants organiques ou de catalyseurs [3].

En solution, les nanoparticules d'or sont stabilisées par des citrates. La synthèse de ces nanoparticules est connue [4] et leur dépôt peut être sélectivement guidé sur des surfaces présentant une monocouche fonctionnelle structurée [5-8].

Pour obtenir une suspension de nanoparticules d'or, 1,75 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium 1% (préparée par dissolution de 5 g de $C_6H_7O_7Na$ (Alfa Aesar) dans 500 mL d'eau ultra pure) sont introduits sous agitation dans 50 mL d'une solution aqueuse bouillante de $HAuCl_4$ 0,01% (préparée par dissolution de 50 mg de $HAuCl_4$ (Acros) dans 500 mL d'eau ultra pure). La solution devient rapidement rouge. L'ébullition est maintenue pendant 10 min, puis la solution retourne à température ambiante sous agitation. Les tests de stabilité de la suspension de nanoparticules en milieu acide fluorhydrique et acide sulfurique ont échoué. La solution devient rapidement bleue (diminution de la taille des nanoparticules) puis un précipité noir apparaît. Nous avons alors mis en contact, sous bullage d'argon, 5 mL de la solution de nanoparticules avec des surfaces de silicium modifié acide undécanoïque et dodécane pendant 1 nuit. Malheureusement, le dépôt homogène a été constaté peu importe la fonctionnalité de la monocouche (figure III-1). Cette voie de dépôt

métallique a donc été abandonnée au profit de la génération d'or in-situ qui permet en plus d'obtenir une meilleure interface or/silicium en termes de propriétés électroniques et d'adhésion (formation de siliciures d'or [9-10]).

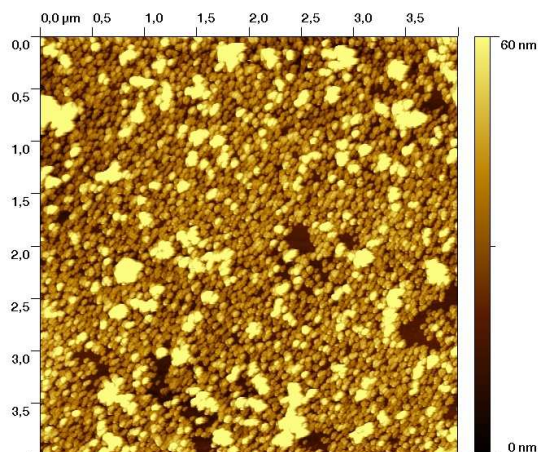


Figure III-1 – Surface de silicium modifiée alkyle mise en présence d'une suspension de nanoparticules d'or, sous argon, pendant une nuit.

La localisation du dépôt métallique par déplacement galvanique est possible à l'échelle nanométrique. En effet, le type de surface influence le dépôt. Par exemple, celui-ci ne pouvant pas s'effectuer sur une surface isolante, il est possible de structurer une surface de silicium hydrogéné par des motifs d'oxyde (par AFM conducteur ou par voie photochimique) et de former un film d'or uniquement sur les parties non-oxydées de la surface [11]. Cette méthode de dépôt localisé a été validée pour l'utilisation de différentes techniques de structuration [12], notamment en utilisant une monocouche alkyle comme protection de la surface contre le dépôt électrochimique de métaux [13-14].

2 – Mécanisme réactionnel du dépôt métallique par déplacement galvanique

Lors du dépôt métallique par déplacement galvanique, la même surface sert à la fois de cathode et d'anode dans le processus électrochimique mis en jeu. La réduction du sel métallique s'accompagne donc de l'oxydation de la surface. Il est donc nécessaire de dissoudre simultanément l'oxyde qui se forme lors du dépôt métallique. Dans le cas de surfaces de germanium, l'oxyde de germanium est

soluble dans l'eau, une solution aqueuse de sel métallique peut donc être utilisée comme bain de métallisation [15]. Néanmoins, Buriak *et al.* ont démontré que la croissance épitaxiale du film métallique est possible en présence d'acide fluorhydrique [16]. Dans le cas du silicium, il est nécessaire d'acidifier le bain par de l'acide fluorhydrique pour éviter la formation d'oxyde.

Les deux demi-réactions ayant lieu à la surface à métalliser sont : d'une part, l'oxydation anodique et la dissolution du silicium, et d'autre part, la réduction cathodique et le dépôt métallique. Le couplage de ces deux réactions est complexe et met en jeu un transfert de charge entre les espèces en solution et la surface de silicium.



Pour l'étude du transfert de charge, il faut considérer les niveaux d'énergie à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Avant contact, leurs niveaux d'énergie de Fermi sont en général différents. Lors de la mise en contact, ces niveaux s'égalisent pour que le système atteigne un état d'équilibre. Cela se traduit par un déplacement d'électrons de la phase ayant l'énergie de Fermi la plus élevée vers la phase ayant l'énergie de Fermi la plus faible. Il en résulte la formation de zones chargées, de même charge mais de signe contraire, de part et d'autre de l'interface : la région de charges d'espace du côté du semi-conducteur et la couche de Helmholtz et celle de Gouy-Chapman du côté de l'électrolyte. En électrochimie, ces deux zones de séparation de charges sont caractérisées notamment par leur capacités telles que :

$$C_{tot}^{-1} = C_{sc}^{-1} + C_H^{-1}$$

Avec C_{tot} , C_{sc} , C_H respectivement les capacités totales, du semi-conducteur et de la couche de Helmholtz [17], la contribution de la couche de Gouy-Chapman est négligée.

En effet, contrairement aux métaux, ces charges ne se trouvent pas seulement en surface mais pénètrent le semi-conducteur d'une profondeur typique de 100 à 10 000 Å. La présence de cette zone de charges d'espace dans le semi-conducteur entraîne une courbure des bandes d'énergie à proximité de l'interface. Suivant l'évolution du niveau de Fermi pour atteindre l'équilibre lors de la mise en contact avec un électrolyte, trois situations différentes peuvent être distinguées (figure III-2 [18]).

Il existe un formalisme pour la représentation des niveaux d'énergie à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ces diagrammes sont similaires aux diagrammes de niveaux d'énergie utilisés en spectroscopie. Dans une direction perpendiculaire à l'interface (horizontalement), la

distance à cette interface dans le semi-conducteur est représentée jusqu'à une profondeur d'environ 1000 nm, les propriétés du semi-conducteur étant supposées homogènes dans le volume du semi-conducteur. Dans la même direction, en sens opposé, on préférera représenter la densité d'états des électrons associée aux formes réduites et oxydées des molécules redox en solution.

La direction de l'interface (généralement représentée verticalement), correspond alors à l'énergie des électrons (en eV). Pour les systèmes électrochimiques, les potentiels (en V) sont plus couramment utilisés. Il est possible de convertir ces potentiels (électrostatiques) en énergie (thermodynamique) par une multiplication avec la charge d'un électron et un ajustement avec le niveau d'énergie du vide ($0 \text{ V/ENH} = -4,5 \text{ eV}$). Cette charge étant négative, on obtient alors une interface représentée par un axe vertical croissant (du bas vers le haut) en terme d'énergie ou décroissant en terme de potentiel électrochimique [19].

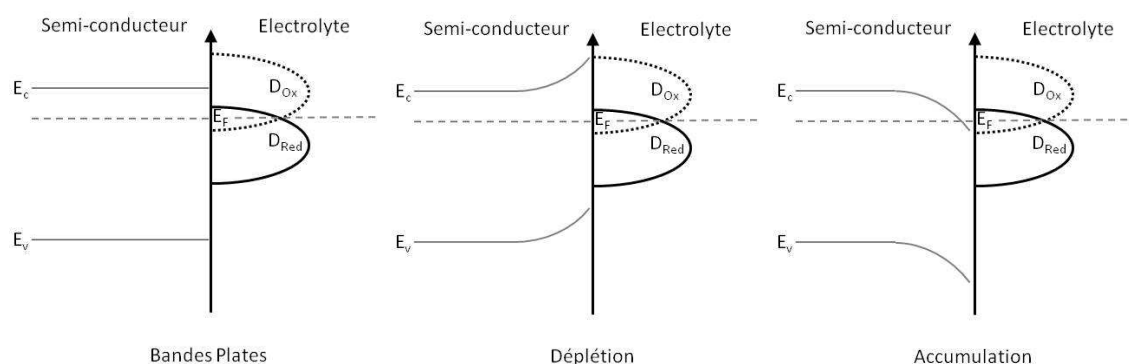


Figure III-2 – Diagramme de bandes d'énergie après mise en contact d'un semi-conducteur dopé n avec un électrolyte. Trois régimes sont possibles (de gauche à droite) : régime de bandes plates, de déplétion et d'accumulation.

Dans le cas où les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont identiques, il n'y a pas de transfert de charge. Les bandes ne se courbent pas et le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates.

Lorsque le niveau de Fermi du semi-conducteur est supérieur à celui de l'électrolyte, l'égaleisation des niveaux de Fermi est assurée par l'éjection d'électrons (du semi-conducteur de type n) dans la solution. Il en résulte un appauvrissement en porteurs majoritaires et une courbure de bandes d'énergie vers le haut. Il s'agit du régime de déplétion.

Lorsque le niveau de Fermi du semi-conducteur est inférieur à celui de l'électrolyte, l'égaleisation des niveaux de Fermi s'effectue par l'injection d'électrons au sein du semi-conducteur (de type n). Ainsi, il y a accumulation de porteurs majoritaires dans la zone de charges d'espace et une courbure de bandes d'énergie vers le bas. Il s'agit du régime d'accumulation.

Plusieurs exemples de la littérature nous indiquent que le silicium de type n se trouve en régime de déplétion dans une solution fluorée et en présence d'un sel métallique [20-21]. Le semi-conducteur est donc déficient en électrons. La réduction du sel métallique par les électrons n'est donc pas favorisée. Néanmoins, la nucléation de particules métalliques s'effectue très rapidement par transfert d'électrons de surface. Une fois les nuclei formés et les électrons de surface consommés, l'injection de trous dans la bande de valence du semi-conducteur domine le processus de croissance des particules métalliques [19].

Une fois les premières couches métalliques présentes en surface du semi-conducteur, le diagramme de bande se retrouve modifié (figure III-3). La croissance du dépôt métallique est alors accélérée par le transfert de trous à travers le film métallique. Cette différence de vitesse entre les étapes de nucléation et de croissance des particules métalliques peut permettre d'obtenir des nano-objets anisotropiques [2, 21-22].

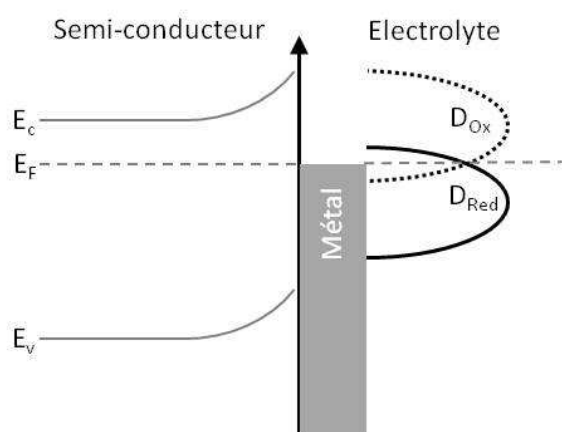


Figure III-3 – Diagramme de bandes d'énergie d'un semi-conducteur dopé n recouvert d'un film métallique en contact avec une solution de sel métallique. La réduction du sel métallique est favorisée par transfert de trous à travers le film métallique [21].

Pour la formation localisée de nanoparticules d'or sur des motifs de silicium hydrogéné entourés par une matrice organique, nous espérons que la monocouche organique soit une barrière suffisante pour bloquer le transfert de charges entre le semi-conducteur et le milieu électrolytique. Nous verrons dans les résultats que cette barrière n'est pas aussi idéale que souhaitée et que la formation de nanoparticules s'effectue très facilement. Il faut aussi noter l'importance de mettre en contact le semi-conducteur et la solution de sel métallique en absence de lumière. En effet, la lumière génère des charges supplémentaires à la surface du semi-conducteur qui peuvent d'autant plus faciliter la réduction du sel métallique. Une autre caractéristique importante à ne pas négliger est

l'homogénéité des surfaces préparées puisque des états de surface (e.g. îlots d'oxyde de silicium) pourraient également faciliter le transfert de charges.

3 – Dépôt d'or par déplacement galvanique sur motifs de silicium hydrogéné créés par LAO d'une surface modifiée par une monocouche organique

Les surfaces de silicium modifiées par des monocouches organiques sont structurées en AFM conducteur par la technique d'oxydation anodique locale puis plongées dans une solution d'acide fluorhydrique à 2% pour obtenir des motifs hydrogénés au sein d'une matrice organique. La surface est alors plongée dans une solution 10^{-1} mM de HAuCl_4 + 0,25% HF. Cette solution est préparée en dissolvant 20 mg de HAuCl_4 dans 500 mL d'eau ultra pure. Ensuite, 30 mL de cette solution sont placés dans un flacon en téflon et 150 μL de HF 50% sont rajoutés. L'acide fluorhydrique concentré est un acide très dangereux qui doit être manipulé avec le maximum de précaution. Après trempage, la surface est abondamment rincée à l'eau ultra-pure et séchée sous flux d'argon.

Le premier essai a été effectué sur une surface modifiée acide pour un temps de mise en contact avec la solution de sel d'or de 1 min.

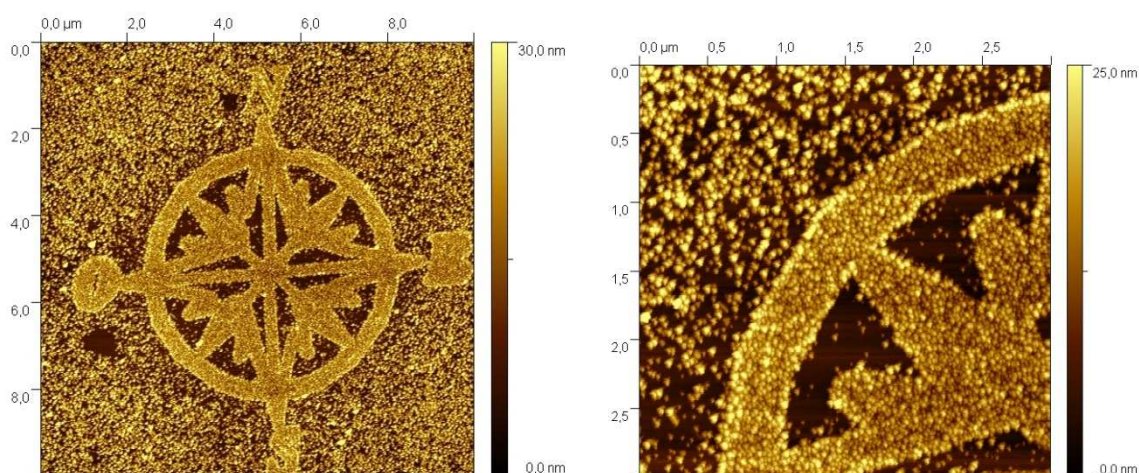


Figure III-4 – Images AFM topographiques de motifs hydrogénés sur une surface modifiée acide undécanoïque après mise en contact avec une solution de sel d'or à 10^{-1} mM pendant 1 min.

Sur la figure III-4, on observe des particules d'or sur l'ensemble de la surface. Néanmoins, on observe tout de même une croissance préférentielle au sein des motifs. La densité des particules y est plus importante et on obtient quasiment un film d'or alors que sur la monocouche organique les particules d'or ne sont pas forcément en contact entre elles. Les particules ont toutes une hauteur d'environ 20 nm. La résolution des motifs a aussi été perdue, on observe une résolution latérale de 500 nm.

On peut aussi remarquer qu'à proximité des motifs, la densité des particules est très faible voire nulle. Ainsi dans les surfaces fermées délimitées par les motifs hydrogénés, très peu de particules sont visibles. Le mécanisme de réduction du sel d'or met certainement en jeu une étape de transport de masse qui confère un rayon d'action du dépôt préférentiel dans les motifs hydrogénés plutôt que sur la monocouche organique. Une autre preuve du transport de masse mis en jeu est la dépendance du dépôt avec la concentration de la solution de sel métallique. Des études électrochimiques ont aussi mis en évidence le phénomène de transport de masse [20]. Les particules d'or adhèrent suffisamment à la surface pour résister aux ultra-sons dans un bain d'eau ultra-pure.

En réduisant le temps de mise en contact de la surface structurée avec la solution de sel métallique à 5 s, on observe plus nettement le dépôt préférentiel sur les motifs hydrogénés (figure III-5). Hélas, de nombreuses particules sont aussi présentes sur la monocouche organique.

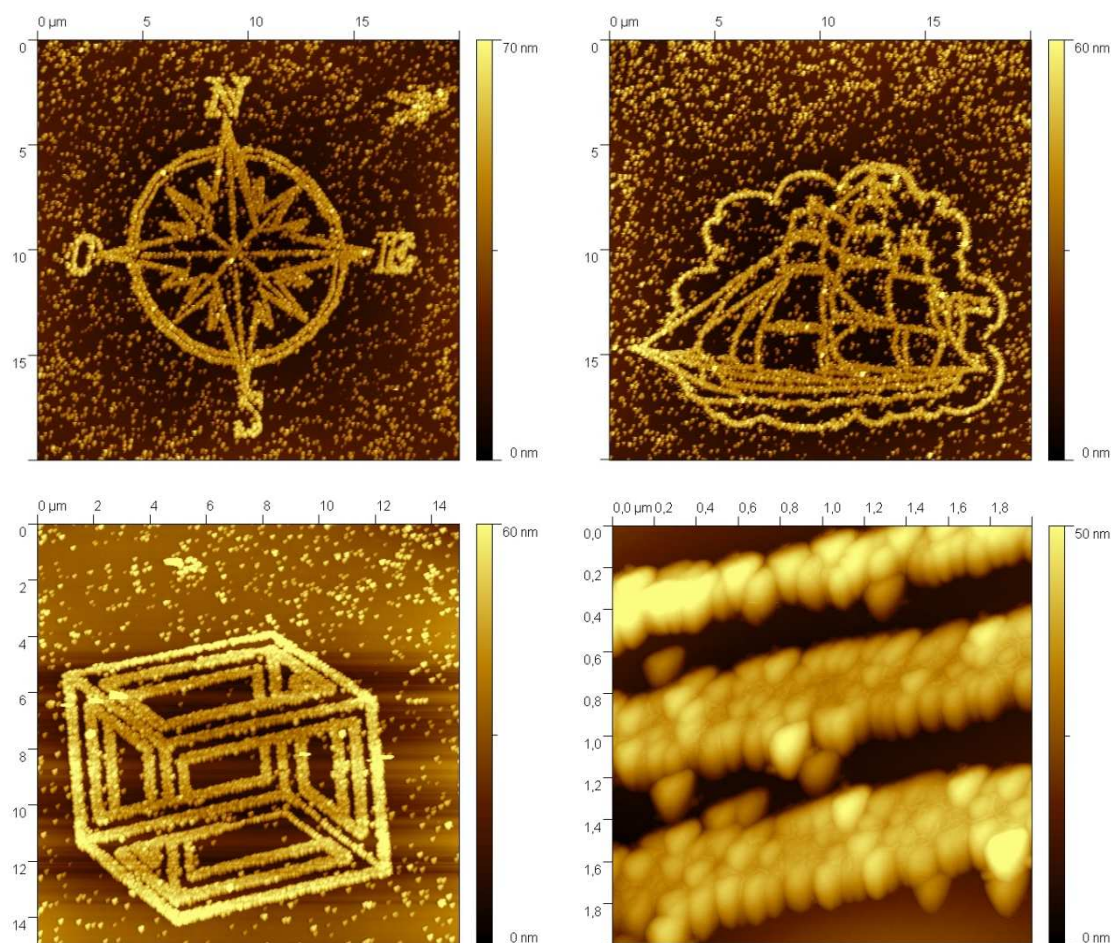


Figure III-5 – Images AFM topographiques de motifs hydrogénés sur une surface modifiée acide undécanoïque après mise en contact avec une solution de sel d'or à 10^{-1} mM pendant 5 s.

Pour seulement 5 secondes (et même 1 s) de mise en contact, des particules d'or apparaissent sur la monocouche organique. La résolution latérale des motifs obtenus est alors d'environ 200nm. Nous avons donc cherché à améliorer la qualité de la monocouche et à optimiser la méthode de mise en contact de la surface avec la solution de sel métallique.

Les résultats présentés jusqu'ici concernaient des surfaces de silicium d'orientation cristalline (100). Le type de surface et leur orientation cristalline peuvent avoir une influence sur la structure des films métalliques formés par déplacement galvanique [9-10, 23-24]. Nous avons ensuite continué l'étude sur des surfaces d'orientation (111) dans le but d'obtenir une monocouche organique plus proche de l'idéale (surface hydrogénée très plane, ne présentant que des monohydrures tous orientés dans la même direction). De plus, le temps de dépôt a été réduit à 1 seconde et la concentration en HF est conservée. Des études ont démontré que la croissance des particules d'or [25] et d'autres métaux [26-27] était d'autant plus grande que la concentration en HF augmente, ce que nous évitons vu

l'instantanéité de l'apparition des particules. Enfin, la manipulation est effectuée dans le noir pour éviter la génération de porteurs de charge supplémentaires à la surface du silicium.

4 – Amélioration de la sélectivité du dépôt métallique par déplacement galvanique

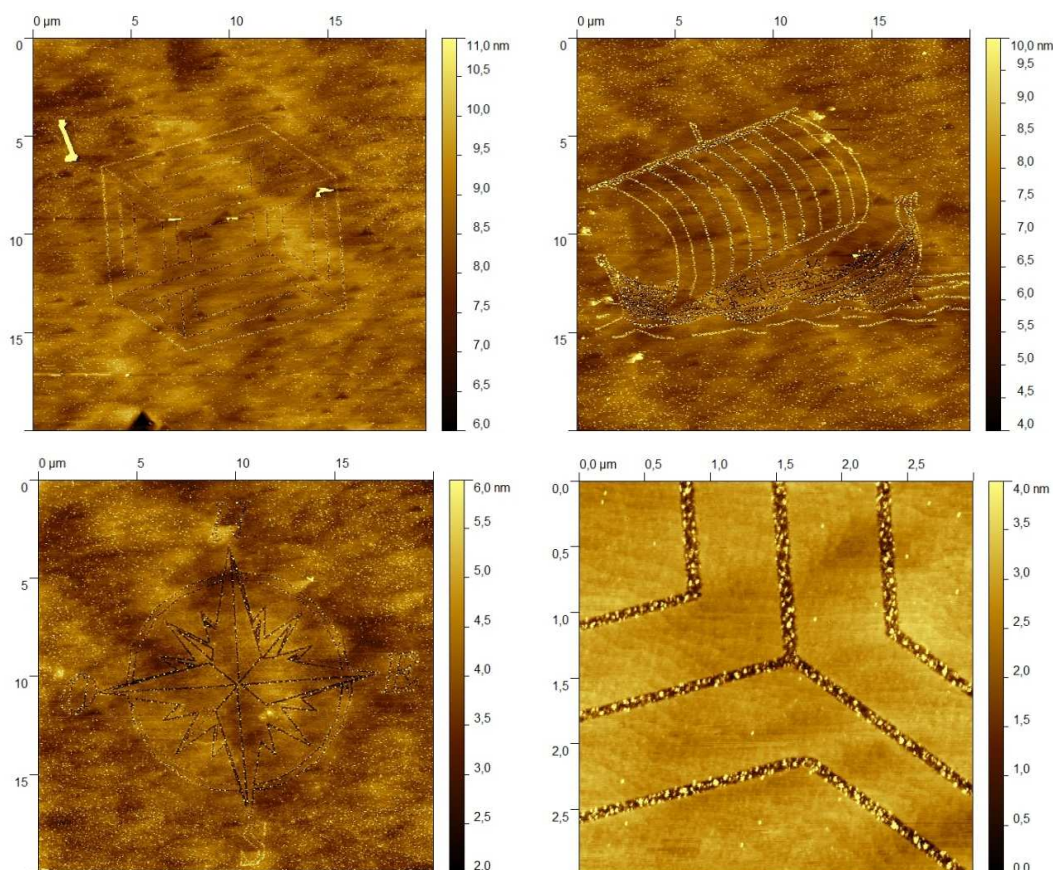


Figure III-6 – Images AFM topographiques de motifs hydrogénés sur une surface modifiée acide undécanoïque après mise en contact avec une solution de sel d'or de concentration 1 μM pendant 1 s en absence de lumière.

Dans le but d'observer un dépôt sélectif des particules d'or sur les motifs hydrogénés, la réduction a été tentée avec une solution à 1 μM en HAuCl_4 dans le noir pendant 1 s. Sur la figure III-6, on observe que dans ces conditions, très peu de particules croissent sur la monocouche mais les motifs de silicium hydrogéné sont eux aussi très peu recouverts d'or. C'est l'utilisation d'une solution à 10 μM de HAuCl_4 dans le noir pendant 1 s qui a permis d'observer les meilleurs résultats (figure III-7). Dans ce cas, les motifs sont suffisamment remplis de particules d'or pour recouvrir les zones de silicium hydrogéné. La taille et la quantité de nanoparticules d'or déposées sur la monocouche environnante

ont été minimisées. Dans ces conditions, la résolution des motifs initialement inscrits par oxydation anodique locale est conservée.

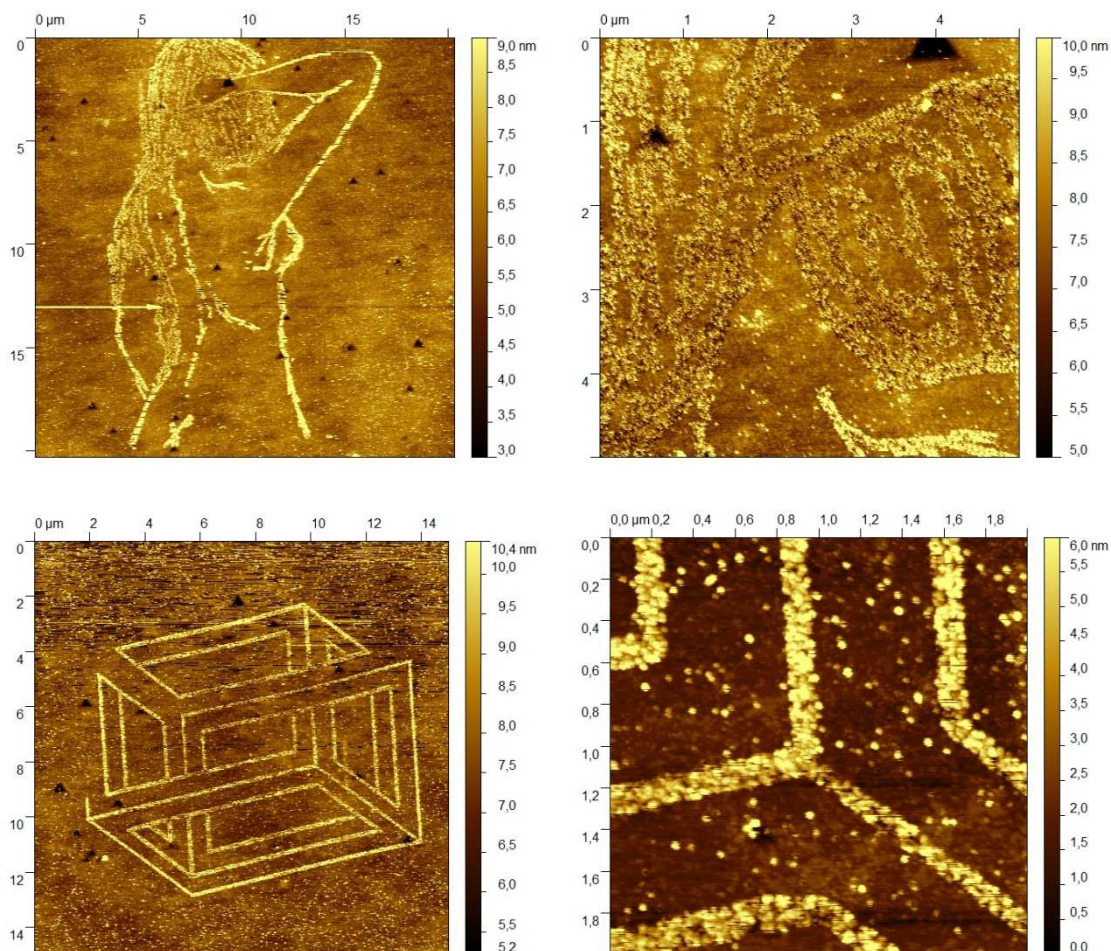


Figure III-7 – Images AFM topographiques de motifs hydrogénés sur une surface modifiée acide undécanoïque après mise en contact avec une solution de sel d'or de concentration $10 \mu\text{M}$ pendant 1 s en absence de lumière.

L'influence de la molécule greffée a été étudiée mais ni la longueur de chaîne, ni la fonction terminale ne semble avoir une grande influence pour bloquer le transfert de charge permettant la réduction spontanée du sel d'or. En général, un meilleur blocage du dépôt a été observé dans le cas de monocouches terminées par des fonctionnalités acides. Ce qui peut s'expliquer par un meilleur blocage du transfert de charge à l'interface avec l'électrolyte dû au groupement chargé et polarisé de l'acide. Par exemple, la sélectivité du dépôt métallique est plus faible pour une surface de silicium modifié par une monocouche hexadécyle (figure III-8).

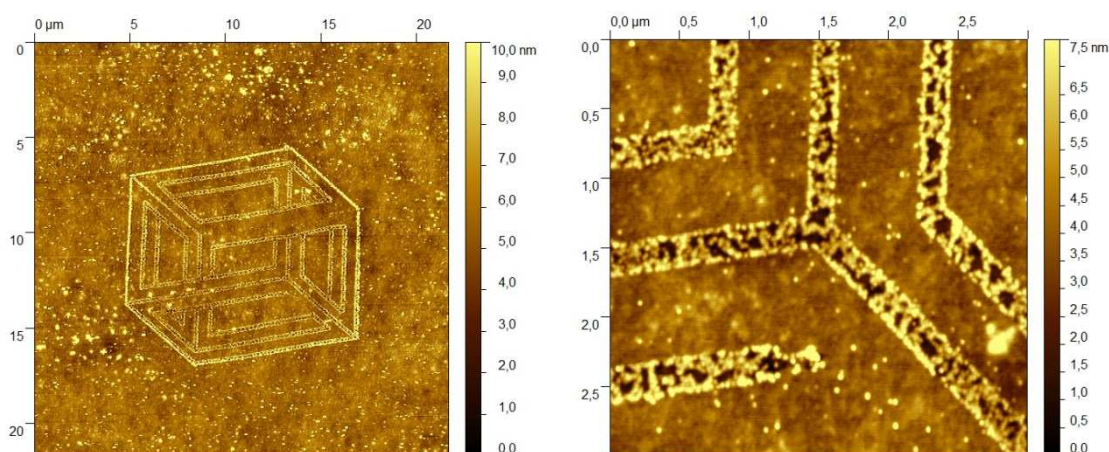


Figure III-8 – Images AFM topographiques de motifs hydrogénés sur une surface modifiée hexadécyle après mise en contact avec une solution de sel d'or de concentration 10 μM pendant 1 s en absence de lumière.

5 – Effet du potentiel électrochimique du métal mis en jeu dans le processus de dépôt par déplacement galvanique

Le dépôt n'a pas été parfaitement dirigé sur les motifs malgré les efforts effectués pour obtenir des surfaces idéalement propres, planes et passivées par une monocouche alkyle. La passivation de la surface est déjà appréciable par le fait qu'elle bloque l'effet dissolvant de l'acide fluorhydrique sur le silicium. En effet, on obtient des motifs de silicium hydrogéné au sein d'une monocouche organique intacte après trempage dans la solution de HF.

La force motrice de la réduction spontanée du sel métallique à la surface du silicium est proportionnelle à la différence de potentiels électrochimiques entre le silicium et le sel métallique. Nous avons donc testé le dépôt de différents métaux ayant notamment des potentiels d'oxydo-réduction moins élevés [28]. Malheureusement le dépôt de particules a été constaté pour l'ensemble des solutions testées (figure III-9). De plus, la différence de taille et de densité des nanoparticules est quasiment identique pour les différents métaux. La surface test était une surface de silicium (111) modifiée par une monocouche dodécyle. Après avoir constaté le dépôt métallique quelque soit la nature du métal utilisé, cette voie de contrôle de sélectivité du dépôt n'a pas été plus approfondie.

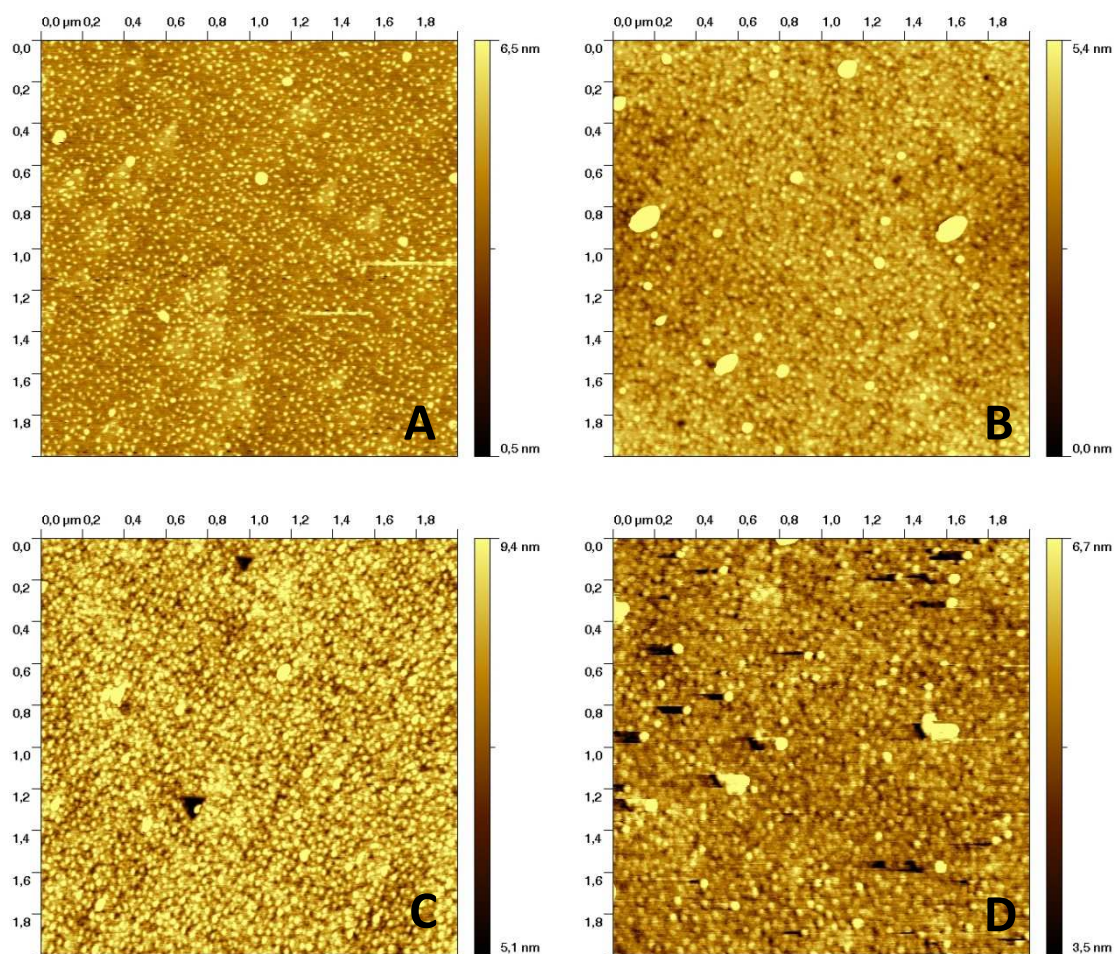


Figure III-9 – Images AFM topographiques de surface de silicium (111) modifié dodécyle après mise en contact avec une solution de sel métallique de concentration 100 μM pendant 5 s en absence de lumière (A : PtCl_2 ; B : PdCl_2 ; C : AgNO_3 ; D : CuCl_2)

6 - Conclusions

La complexité de l'électrochimie des semi-conducteurs et des structures de surface peut expliquer la difficulté à correctement appréhender le procédé de métallisation par déplacement galvanique. Il est fondamental de contrôler parfaitement la préparation des surfaces étudiées et en particulier la qualité de la monocouche organique greffée. La réaction est quasi-instantanée et accélérée par les états de surfaces dus à des inhomogénéités ou des impuretés.

Nous avons pu induire la formation in-situ de nanoparticules d'or localisées sur des motifs de silicium hydrogéné précédemment inscrits dans une monocouche organique greffée de manière covalente à

la surface du silicium. La sélectivité du dépôt a été optimisée en fonction des paramètres accessibles. Les sites de silicium hydrogéné peuvent aussi être utilisés pour y greffer un alcène fonctionnel.

Nous noterons que la taille de la surface pouvant être structurée dans un temps raisonnable se situe entre 250×250 à $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. Ce qui rend difficile l'analyse de ces nanostructures par des méthodes macroscopiques (électrochimie, XPS). Le développement de techniques d'analyse à l'échelle nanométrique est l'un des défis de la recherche scientifique. Dans le chapitre suivant, nous présenterons l'utilisation du microscope à force atomique comme outil d'analyse de modification de surfaces et ses contributions dans le développement de surfaces fonctionnelles.

Références

1. Carraro C., Magagnin L., and Maboudian R., *Selective metallization of silicon micromechanical devices*. Electrochim. Acta, 2002. **47**: p. 2583-2588.
2. Carraro C., Maboudian R., and Magagnin L., *Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes*. Surf. Sci. Rep., 2007. **62**: p. 499-525.
3. Ali H.O. and Christie I.R.A., *A Review of Electroless Gold Deposition Processes*. Gold Bull., 1984. **17**: p. 118-127.
4. Ji X., Song X., Li J., Bai Y., Yang W., and Peng X., *Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**: p. 13939-13948.
5. Liu S., Maoz R., Schmid G., and Sagiv J., *Template Guided Self-Assembly of [Au₅₅] Clusters on nanolithographically Defined Monolayer Patterns*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 1055-1060.
6. Li Q., Zheng J., and Liu Z., *Site-Selective Assemblies of Gold Nanoparticles on an AFM Tip-Defined Silicon Template*. Langmuir, 2003. **19**: p. 166-171.
7. Liu S., Maoz R., and Sagiv J., *Planned Nanostructures of Colloidal Gold via Self-Assembly on Hierarchically Assembled Organic Bilayer Template Patterns with In-situ Generated Terminal Amino Functionality*. Nano Lett., 2004. **4**: p. 845-851.
8. Le Saux G., Ciampi S., Gaus K., and Gooding J.J., *Electrochemical Behavior of Gold Colloidal Alkyl Modified Silicon Surfaces*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009. **1**: p. 2477-2483.
9. Warren S., Reitzle A., Kazimirov A., Ziegler J.C., Bunk O., Cao L.X., Renner F.U., Kolb D.M., Bedzyk M.J., and Zegenhagen J., *A structure study of the electroless deposition of Au on Si(111):H*. Surf. Sci., 2002. **496**: p. 287-298.
10. Sayed S.Y., Wang F., Malac M., Meldrum A., Egerton R.F., and Buriak J.M., *Heteroepitaxial Growth of Gold Nanostructures on Silicon by Galvanic Displacement*. ACS Nano, 2009. **3**: p. 2809-2817.
11. Sugimura H. and Nakagari N., *Aera selective deposition of gold on silicon surafec patterned by tip-induced anodization in scanning probe microscopy*. Appl. Phys. Lett., 1995. **66**: p. 1430-1431.
12. Porter L.A.J., Choi H.C., Schmeltzer J.M., Ribbe A.E., Elliott L.C.C., and Buriak J.M., *Electroless Nanoparticle Film Deposition Compatible with Photolithography, Microcontact Printing, and Dip-Pen Nanolithography Patterning technologies*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 1369-1372.
13. Balaur E., Zhang Y., Djenizian T., Boukherroub R., and Schmuki P., *Organic monolayers as resist layers for Cu deposition on Si (111) surfaces*. J. Electroceram., 2006. **16**: p. 71-77.
14. Sugimura H., Nanjo S., Sano H., and Murase K., *Gold Nanoparticle Arrays Fabricated on a Silicon Substrate Covered with a Covalently Bonded Alkyl Monolayer by Electroless Plating Combined with Scanning Probe Anodization Lithography*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 11643-11646.
15. Porter L.A.J., Choi H.C., Ribbe A.E., and Buriak J.M., *Controlled Electroless Deposition of Noble Metal Nanoparticle Films on Germanium Surfaces*. Nano Lett., 2002. **2**: p. 1067-1071.
16. Sayed S.Y. and Buriak J.M., *Epitaxial Growth of Nanostructured Gold Films on Germanium via Galvanic Displacement*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010. **2**: p. 3515-3524.
17. Lewerenz H.J., *Surface scientific aspects in semiconductor electrochemistry*. Chem. Soc. Rev., 1997. **26**: p. 239-246.
18. Bott A.W., *Electrochemistry of Semiconductors*. Current Separations, 1998. **17**: p. 87-91.
19. Koval C.A. and Howard J.N., *Electron Transfert at Semiconductor Electrode-Liquid Electrolyte Interfaces*. Chem. Rev., 1992. **92**: p. 411-433.
20. Gorostiza P., Allongue P., Diaz R., Morante J.R., and Sanz F., *Electrochemical Characterization of the Open-Circuit Deposition of Platinum on Silicon from Fluoride Solutions*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: p. 6454-6461.
21. Sun Y., *Metal Nanoplates on Semiconductor Substrates*. Adv. Func. Mater., 2010. **20**: p. 3646-3657.

22. Qiu T. and Chu P.K., *Self-selective electroless plating: An approach for fabrication of functional 1D nanomaterials*. Mat. Sci. Eng. R, 2008. **61**: p. 59-77.
23. Ziegler J.C., Reitzle A., Bunk O., Zegenhagen J., and Kolb D.M., *Metal deposition on n-Si(111):H electrodes*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 4599-4605.
24. Magagnin L., Maboudian R., and Carraro C., *Gold Deposition by Galvanic Displacement on Semiconductor Surfaces: Effect of Substrate on Adhesion*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 401-407.
25. Rossiter C. and Suni I.I., *Atomic force microscopy of Au deposition from aqueous HF onto Si(111)*. Surf. Sci., 1999. **430**: p. L553-L557.
26. Ye W., Chang Y., Ma C., Jia B., Cao G., and Wang C., *Electrochemical investigation of the surface energy: Effect of the HF concentration on electroless silver deposition onto p-Si (111)*. Appl. Surf. Sci., 2007. **253**: p. 3419-3424.
27. Cerruti M., Doerk G., Hernandez G., Carraro C., and Maboudian R., *Galvanic Deposition of Pt Clusters on Silicon: Effect of HF Concentration and Application as Catalyst for Silicon Nanowire Growth*. Langmuir, 2010. **26**: p. 432-437.
28. Yae S., Nasu N., Matsumoto K., Hagihara T., Fukumuro N., and Matsuda H., *Nucleation behavior in electroless displacement deposition of metals on silicon from hydrofluoric acid solutions*. Electrochim. Acta, 2007. **53**: p. 35-41.

Chapitre IV – Contributions au développement de nouvelles surfaces de silicium fonctionnelles

1 – Introduction

De nombreux nouveaux dispositifs sortant des laboratoires de recherche sont élaborés sur la base de la fonctionnalisation et de la structuration de surfaces. Différents capteurs peuvent être simplement élaborés [1] à partir de propriétés de surface pouvant être modulées par un stimulus extérieur [2]. Le contrôle de la modification de surface à l'échelle nanométrique permet d'accéder à des sensibilités élevées tout en minimisant la quantité de matière mise en jeu.

L'étude de surfaces fonctionnelles et du transport de charge aux interfaces est un des sujets majeurs de recherche actuelle. Les surfaces de silicium sont des surfaces modèles pour l'étude d'assemblage moléculaire. En effet, leur planéité atomique permet d'observer toute modification de leur surface à l'échelle moléculaire. De plus, il est possible de coupler les propriétés électroniques du semi-conducteur avec celles de molécules ou de nano-objets fonctionnels en les greffant de manière covalente à sa surface [3-4]. Ainsi, de nombreuses avancées technologiques en électronique moléculaire apparaissent sur la base de jonctions hybrides semi-conducteur / organique / métal [5-7].

Ce chapitre présente le développement de surfaces de silicium fonctionnalisées par des nano-objets (clusters métalliques et nanotubes de carbone) et par des molécules électroactives (ferrocène). Nous présenterons aussi la microstructuration de ces surfaces par voie photochimique et par impression par microcontact. Le microscope à force atomique sera utilisé pour le suivi des modifications apportées aux surfaces. Enfin, l'utilisation d'une pointe conductrice sera présentée pour explorer leurs propriétés électroniques à une échelle nanométrique.

2 – Immobilisation de clusters de molybdène sur surfaces de silicium

Les clusters métalliques sont des assemblages d'un nombre fini d'atomes métalliques liés entre eux et entourés d'atomes non métalliques [8]. Les clusters de molybdène sont des nano-objets composés d'atomes de molybdène entourés par des ligands dits apicaux et internes. Ils présentent des propriétés électroniques uniques [9]. Leur immobilisation sur une surface de silicium s'effectue en greffant de manière covalente des ligands apicaux du cluster sur la surface du silicium. Notre étude a porté sur des clusters d'hexamolybdène ayant des atomes d'iode comme ligands internes et des groupements pyridines comme ligands apicaux (figure IV-1).

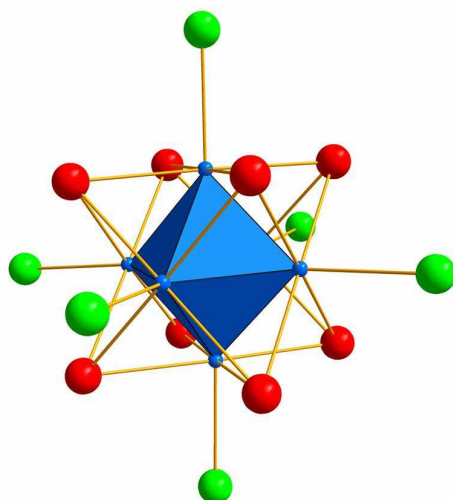


Figure IV-1 – Cluster d’hexamolybdène $(Mo_6L_8^iL_6^a)^{2-}$ (atomes de molybdène situés aux sommets d’un octaèdre – en bleu) et ses ligands internes L^i (en rouge) et apicaux L^a (en vert)

Les électrons délocalisés sur l’ensemble des atomes métalliques confèrent des propriétés électroniques particulières à ces clusters. La couche électronique de valence peut être composée de 20 à 24 électrons, l’oxydation du cluster s’effectuant à haut potentiel. Il présente aussi des propriétés de luminescence et magnétique. Le but de ce projet est d’immobiliser les clusters de manière covalente sur des surfaces de silicium. Pour cela, nous utiliserons la chimie de fonctionnalisation du silicium par des monocouches organiques. Enfin, l’architecture créée devra être correctement contrôlée pour pouvoir mieux comprendre la nature des transferts de charge aux interfaces cluster métallique / chaîne organique / semi-conducteur.

Cette étude, financée par l’ANR, est issue d’une collaboration rennaise avec les équipes Chimie du Solide et Matériaux (UMR 6226) et Physique des Surfaces et Interfaces (UMR 6251). La préparation de clusters métalliques est une des spécialités de l’équipe Chimie du Solide et Matériaux et elle possède la compétence de pouvoir substituer les molécules utilisées comme ligands. L’équipe Physique des Surfaces et Interfaces effectue les analyses de composition chimique (par XPS) et caractérise les propriétés de transport de charge des surfaces préparées par nos soins [10-11].

A – Greffage par complexation avec des ligands pyridine immobilisés sur silicium

Les surfaces initiales utilisées pour ces fonctionnalisations sont des surfaces de silicium hydrogéné de type n ou p modifiées par une monocouche d'acide undécanoïque. Le mode opératoire est décrit dans le chapitre II. Il est possible de diluer l'acide undécanoïque avec des chaînes n-dodécyles afin de moduler la concentration surfacique des fonctionnalités acides. Il suffit d'effectuer le greffage avec un mélange d'acide undécylénique et de dodécène, les proportions molaires du mélange étant quasiment identiques aux proportions obtenues en surface. L'effet de la dilution sur la fonctionnalisation de surface sera discuté dans la partie 4 de ce chapitre.

A partir de ces surfaces précurseurs, il est possible de fonctionnaliser les groupements acides par des groupements pyridines en effectuant une réaction d'amidation entre le groupement acide et une fonctionnalité amine. Les différentes étapes de la fonctionnalisation de la surface sont représentées sur la figure IV-2.

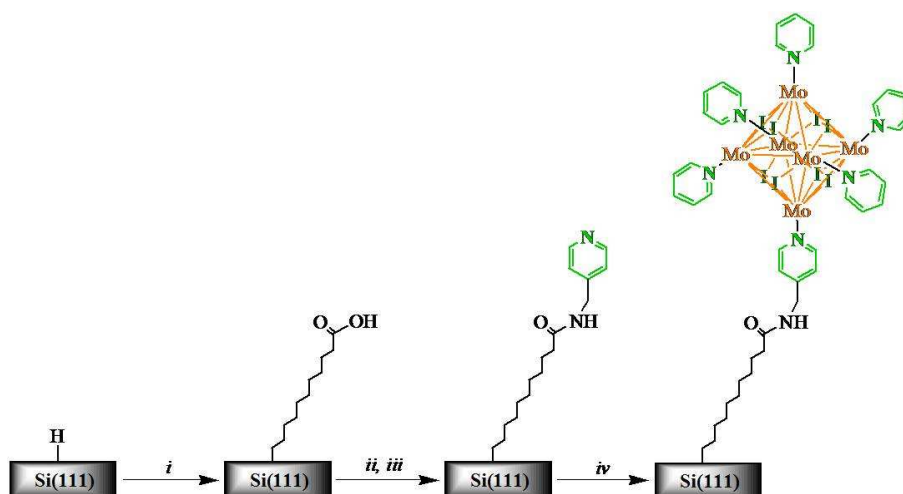


Figure IV-2 – Immobilisation de clusters d'hexamolybdène $(Mo_6I_8(C_5H_5N)_6)^{2-}$ sur silicium hydrogéné

(i) – hydrosilylation d'acide undécylénique – $\lambda = 300 \text{ nm}$ – 3 h

(ii) – 0,1 M NHS + 0,2 M EDC dans le DMF – 2 h 30

(iii) – 0,1 M 4-aminométhylpyridine dans l'acétonitrile – 4h

(iv) – $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $[n-C_4H_9N]_2[Mo_6I_8(CF_3SO_3)_6]^{2-}$ dans le chlorobenzène/dichlorométhane (3/1 – v/v – voie A) ou dans le dichlorométhane (voie B) - une nuit ; puis dans la pyridine pure - 30 min [11].

Deux petits flacons en Téflon, préalablement décontaminés par une solution piranha, sont utilisés pour la modification de la fonctionnalité acide en ester activé. L'un contient 0,2 M de 1-éthyle-3-(3-diméthylaminopropyle)carbodiimide (EDC) dans 7,5 mL de diméthylformamide (DMF), l'autre 0,1 M de N-Hydroxysuccinimide (NHS) dans 7,5 mL de DMF. Les deux solutions sont dégazées sous argon

pendant 30 min. La surface de silicium modifié acide undécanoïque fraîchement préparée est plongée dans la solution de EDC à laquelle la solution de NHS est rajoutée. La réaction se déroule à température ambiante sous bullage d'argon pendant 2 h 30. La surface est ensuite correctement rincée avec du DMF et séchée sous argon. La surface obtenue présente des esters activés NHS, NHS étant un groupement très labile, facilement substitué par un groupement amine.

La surface fonctionnalisée ester activé NHS est ensuite plongée dans un flacon contenant 0,1 M de 4-aminométhylpyridine dans 15 mL d'acétonitrile distillé préalablement dégazé pendant 30 min. La réaction a lieu à température ambiante sous bullage d'argon pendant 4 h. La surface est rincée abondamment au dichlorométhane et à l'éthanol puis séchée sous flux d'argon. La surface obtenue est fonctionnalisée par des groupements pyridines qui serviront de sites de complexation du cluster de molybdène.

L'échantillon est alors plongé pendant toute une nuit dans une solution à 8 mM de $[n-C_4H_9N]_2[Mo_6I_8(CF_3SO_3)_6]$ dans un mélange chlorobenzène/dichlorométhane (3/1 – v/v – voie A) ou dans le dichlorométhane (voie B). L'immobilisation des clusters se fait par substitution d'un ou plusieurs ligands apicaux triflates par des groupements pyridines de la surface. Les groupements triflates restants sont finalement remplacés par des groupements pyridines en plongeant la surface dans de la pyridine pure pendant 30 min. La surface est finalement rincée au dichlorométhane et trichloroéthylène puis séchée sous flux d'argon.

B – Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X des surfaces de silicium modifié

L'analyse par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais : X-Ray photoelectron spectrometry – XPS) a été réalisée par l'équipe « Physique des Surfaces et Interfaces » de l'Institut de Physique de Rennes (UMR 6251).

L'analyse du spectre XPS de la surface de silicium modifié pyridine (figure IV-3-B) révèle des pics caractéristiques du substrat de silicium lui-même et des orbitales 1s des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote présents sur la molécule organique greffée. Le spectre haute résolution du C 1s (non-présenté) est constitué de trois pics à 285,0, 287,0 et 289,2 eV. Le premier peut être attribué aux carbones de la pyridine et de la chaîne carbonée alors que les deux suivants correspondent aux atomes de carbone liés à des atomes différents (carbones liés à l'azote de la pyridine et le carbone de la fonction amide respectivement). Les contributions des deux atomes d'azote donnent un même pic

à 400,3 eV. Le spectre haute résolution du Si 2p ne montre aucune présence d'oxyde de silicium (correspondant à une énergie de liaison de 102-104 eV), ce qui prouve que la surface n'est pas oxydée.

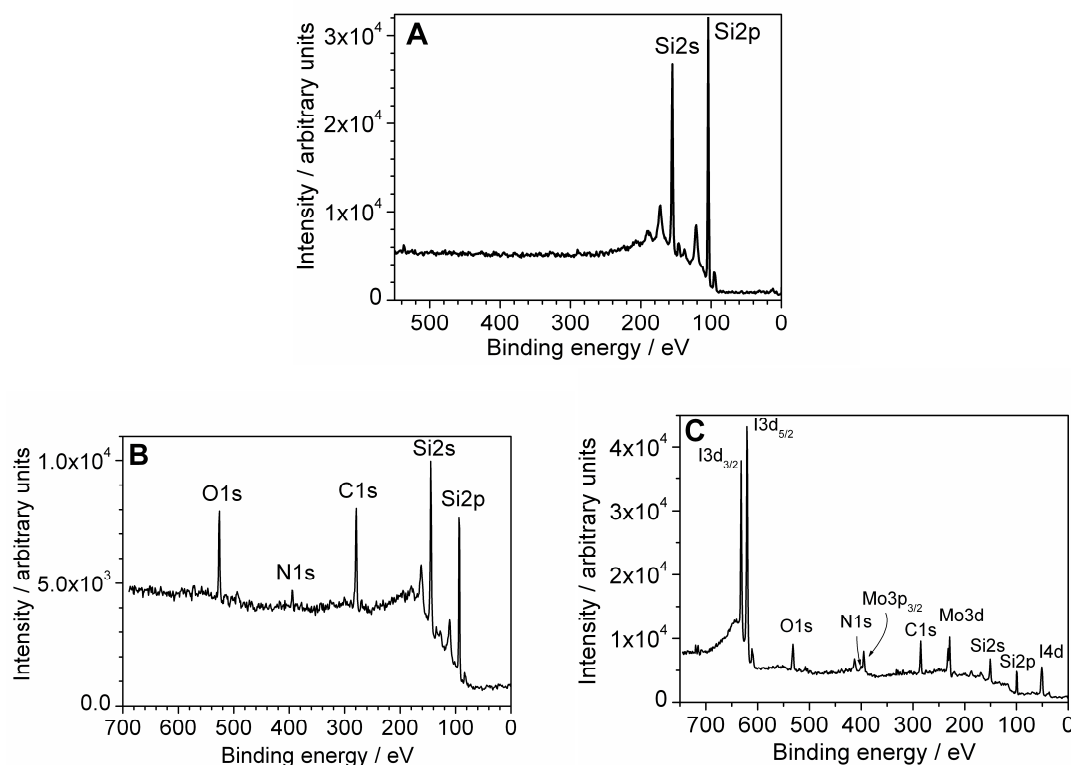


Figure IV-3 – Spectres XPS de surfaces fraîchement préparées de silicium hydrogéné (A), modifié pyridine (B) et modifié par des clusters d'hexamolybdène $(\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6)^{2-}$.

Après complexation des clusters de molybdène sur la surface et le traitement à la pyridine, le spectre XPS (figure IV-3-C) montre la présence d'iode (I 3d_{3/2}, I 3d_{5/2} et I 4d_{5/2} à 632,1, 620,7 et 50,8 eV respectivement) et de molybdène (Mo 3p_{3/2} et Mo 3d_{5/2} à 395,0 et 229,2 eV respectivement). L'absence de F 1s et S 2p démontre que les ions triflates apicaux ont été correctement substitués après le traitement de la surface dans la pyridine. La position des pics du Mo 3d_{5/2} et Mo 3d_{3/2} correspond parfaitement à des atomes de molybdène au degré d'oxydation II (Mo^{II}) [12]. Les énergies de liaison des atomes de molybdène sont les mêmes que celles du produit de départ (n-C₄H₉N)₂(Mo₆I₁₄). Cela prouve que le cœur du cluster Mo₆I₈^I n'est pas altéré au cours de la procédure d'immobilisation.

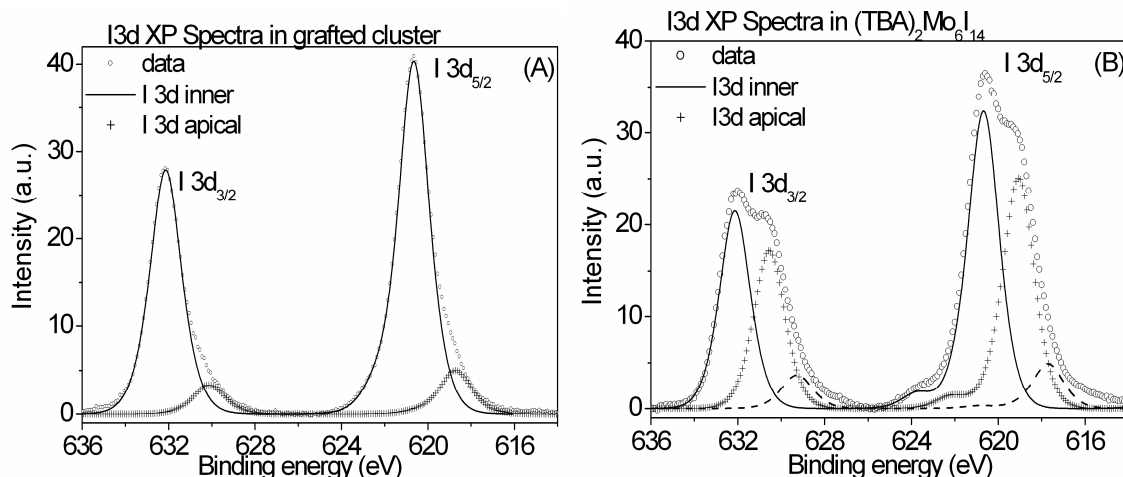


Figure IV-4 – Spectres XPS haute résolution des orbitales I 3d de modifié par des clusters d'hexamolybdène

$(Mo_6I_8(C_5H_5N)_6)^{2-}$ (A) et de $(n-C_4H_9N)_2Mo_6I_8I_6^a$; (o) correspond aux données expérimentales, décorréliées pour montrer I 3d_{5/2} et I 3d_{3/2} dans les positions internes (–) et apicales (+)

Le spectre de photoémission du I 3d (figure IV-4) montre une contribution plus importante des atomes d'iode en position interne comparée aux mesures effectuées sur le cluster $(n-C_4H_9N)_2Mo_6I_8I_6^a$ à l'état solide. Pour ce dernier, les deux composantes principales de I 3d_{5/2} situées à 620,7 et 619,1 eV sont attribuées aux atomes d'iodes en position internes et apicales respectivement [13]. Le rapport I^a/Iⁱ expérimental est égal à 0,79, ce qui est en adéquation avec la valeur théorique (0,75). Après immobilisation des clusters, le signal correspondant aux atomes d'iode en position interne reste à la même valeur d'énergie de liaison. Le rapport Iⁱ/Mo mesuré est de 1,66, ce qui est proche de la valeur attendue pour un cœur Mo_6I_8 (1,33). Le signal des atomes d'iode en position apicale est largement diminué et le rapport I^a/Iⁱ est inférieur à 0,1. Cela signifie qu'il reste des traces d'atomes d'iode en position apicale qui n'ont pas été substitués par les anions triflates.

C – Caractérisation par AFM des surfaces de silicium modifié

Les études de topographie par AFM permettent de suivre les modifications apportées à la surface de silicium. Dans le chapitre 2, nous avons vu que la morphologie après greffage d'une monocouche organique était la même que celle d'une surface hydrogénée [14-15]. Ces images de topographie étaient obtenues par AFM en mode contact. Après ancrage de clusters de molybdène, la surface est modifiée par l'imagerie en mode contact (les images successives ne sont pas identiques, on observe un aplanissement de la surface par balayage de la pointe AFM). C'est pourquoi la topographie de ces

surfaces est obtenue en mode contact intermittent. En effet, en faisant osciller la pointe, la force exercée sur la surface est minimisée et aucune modification n'est observable sur les images successives.

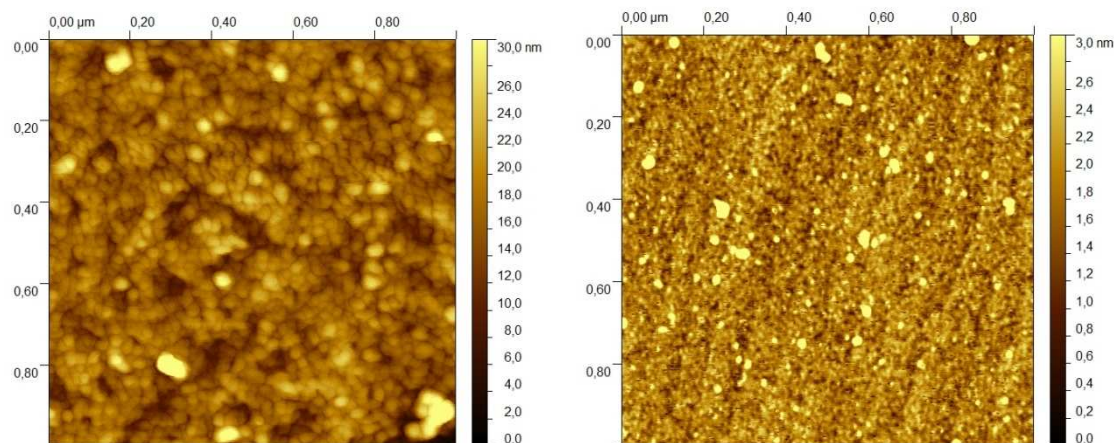


Figure IV-5 – Clusters de molybdène $(Mo_6I_8(C_5H_5N)_6)^{2-}$ immobilisés sur surfaces de silicium fonctionnalisées par des groupements pyridines selon la voie A (gauche) ou la voie B (droite). Coefficients de rugosité : $Ra(A) = 27 \text{ \AA}$, $Rrms(A) = 40 \text{ \AA}$; $Ra(B) = 5 \text{ \AA}$, $Rrms(B) = 10 \text{ \AA}$.

Sur la figure IV-5, on observe une nette modification de la topographie après greffage des clusters de molybdène. Pour la préparation des surfaces présentées, seule l'étape (iv) (figure IV-2) diffère. Le solvant dans lequel est dissout le cluster est un mélange de dichlorobenzène/dichlorométhane (voie A) ou du dichlorométhane pur (voie B). La dispersion du cluster dans les conditions opératoires de la voie A n'était pas satisfaisante. Pour quantifier les différences de morphologie observées, il est possible de représenter la rugosité par les coefficients statistiques de dispersion des hauteurs. Cela aura surtout un intérêt relatif pour comparer les surfaces entre elles.

La technique de « scratching » par AFM, présentée sur la figure IV-6, permet de mesurer l'épaisseur locale de la couche organique formée. La mesure est à comparer avec celle obtenue par ellipsométrie qui est une mesure d'épaisseur moyenne. Néanmoins, il est tout à fait possible d'estimer si l'on a obtenu une monocouche ou plusieurs couches moléculaires.

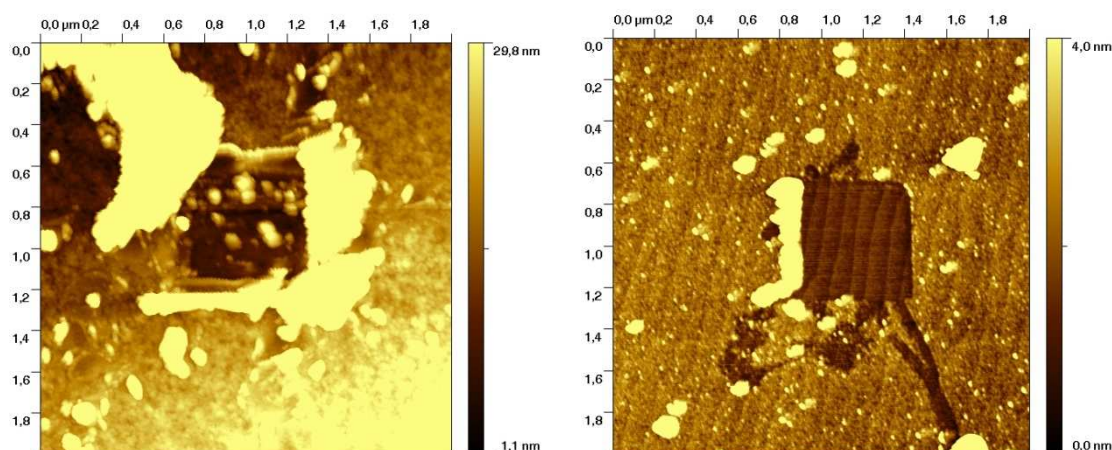


Figure IV-6 – Surfaces fonctionnalisées par des clusters de molybdène par les voies A (gauche) et B (droite) après « scratching » avec la pointe AFM.

La technique consiste à imager la surface en mode contact intermittent et à creuser la couche organique en mode contact. Il existe quelques limitations à cette technique. Tout d'abord, la pointe est très encrassée après avoir gratté la surface. Heureusement, l'oscillation du mode contact intermittent permet parfois le nettoyage de la pointe en cours d'imagerie. Aussi, si la couche est très épaisse, beaucoup de matière est déplacée, ce qui entraîne une imagerie difficile car la surface est alors très rugueuse et la pointe très encombrée. Ensuite, il est difficile de prédire jusqu'où la pointe creuse. Dans le cas de monocouches organiques sur silicium (111), on peut supposer que la pointe composée de nitrure de silicium ne pénètre pas le silicium et que sa surface est atteinte lorsqu'on observe de nouveau les terrasses atomiquement planes.

Deux méthodes de mesure de l'épaisseur ainsi creusée sont présentées en annexe. Sur la figure IV-6, une épaisseur de 10 à 15 nm est mesurée pour la surface obtenue par la voie A et seulement 1,5 nm pour la surface obtenue par la voie B. On peut alors justifier le caractère monocouche de la modification de la seconde surface (voie B). Ses coefficients de rugosité sont aussi beaucoup plus proches de ceux de la surface de silicium modifié par une monocouche alkyle.

3 – Greffage covalent de nanotubes de carbone sur surfaces de silicium microstructuré

En 1985, Kroto, Curl et Smalley découvrent les fullerènes, architectures sphériques de carbone [16]. Comme le graphite, ils sont composés d'assemblages hexagonaux d'atomes de carbone mais aussi de

pentagones et d'heptagones qui induisent la courbure de la structure. Les nanotubes de carbone ont fait leur apparition peu de temps après, leur synthèse ayant lieu simultanément à celle des fullerènes [17]. Les premières structures observées étaient à parois multiples mais des nanotubes à paroi unique ont rapidement été découverts [18].

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone sont produits à une échelle industrielle. Ils présentent des propriétés mécaniques et électroniques uniques et suscitent un grand intérêt pour la recherche. On peut distinguer deux grandes familles de nanotubes : les nanotubes à simple paroi et les nanotubes multi-parois. Différentes méthodes permettent leur synthèse, la difficulté étant de contrôler l'uniformité des caractéristiques des nanotubes produits.

Dans le cadre d'une collaboration avec A. Bianco (Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire, Laboratoire d'immunologie et Chimie Thérapeutiques, Strasbourg) et M. Prato (Université de Trieste, Italie), nous avons pu obtenir des nanotubes de carbone à parois multiples fonctionnalisés sur leur parois et à leurs extrémités par des chaînes terminées par des amines qui seront utilisés pour leur immobilisation sur des surfaces de silicium modifiées par de l'acide undécanoïque (figure IV-7) [19-20].

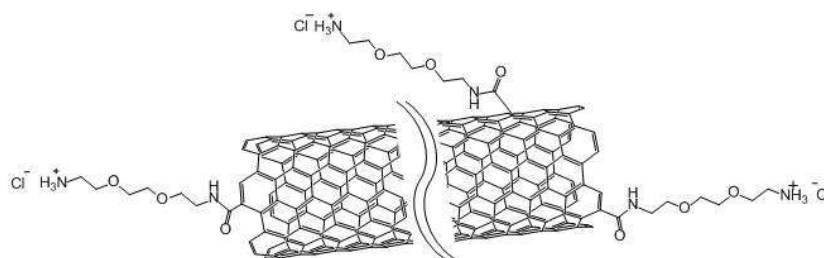


Figure IV-7 – Schéma des nanotubes de carbone à parois multiples fonctionnalisés par des fonctionnalités chlorure d'ammonium.

A – Microstructuration photochimique de surfaces de silicium

Il est possible de microstructurer l'ensemble d'un échantillon de silicium à l'aide d'une technique de photolithographie. Après hydrogénation, l'échantillon de silicium est irradié par une lumière UV à travers un masque [21-22]. Les zones protégées par le masque resteront hydrogénées alors que les zones irradiées seront rapidement oxydées. Le mode opératoire consiste à déposer, à l'air, la surface hydrogénée sur le masque (réseau de carrés $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ espacés de $40 \mu\text{m}$ - Photronics) qui doit être conservé propre, le rayonnement UV provenant d'une lampe-stylo ($\lambda = 254 \text{ nm}$ - Oriel) pendant 30 min. A cette étape, la surface hydrogénée est donc structurée de motifs d'oxyde.

Une hydrosilylation du dodécène sur la surface microstructurée est ensuite effectuée dans les conditions opératoires usuelles. Après passivation des zones hydrogénées, la microstructuration peut être facilement mise en évidence par condensation d'eau [23]. En effet, en approchant la surface de vapeur d'eau, des micro-gouttelettes se formeront préférentiellement sur les motifs d'oxyde (hydrophile) plutôt que sur la monocouche alkyle (hydrophobe) (figure IV-8).

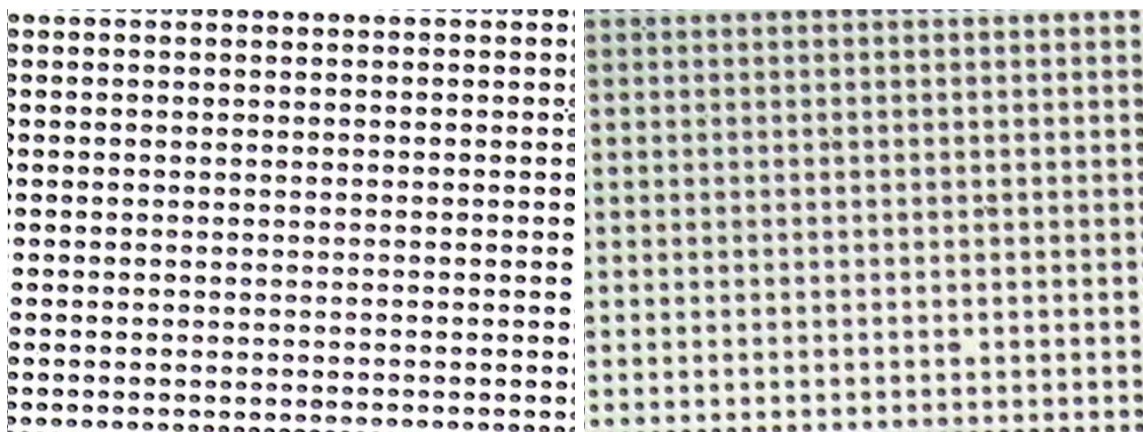


Figure IV-8 – Photographie CCD d'un réseau de gouttelettes d'eau sur surface de silicium modifié dodécyle structurée par des motifs carrés ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) d'oxyde (gauche) et par des motifs d'acide undécanoïque (droite).

Ensuite l'oxyde est sélectivement dissout par trempage dans une solution de HF à 2% pendant 2 min puis l'échantillon est séché sous flux d'argon. Une hydrosilylation de l'acide undécylénique est effectuée par voie photochimique à l'aide du mode opératoire usuel afin de fonctionnaliser les motifs hydrogénés par des groupements acides. La surface présente toujours le contraste hydrophile / hydrophobe facilement révélabable par condensation de gouttelettes d'eau (figure IV-8).

En AFM, la structuration est observable, en mode contact, seulement sur les images de friction (figure IV-9). En topographie, la surface semble lisse, hormis une excroissance observable au centre de chaque zone oxydée. Cela peut être dû au procédé d'oxydation lui-même ou bien à un amas de poussières apporté lors de la révélation de la microstructuration par condensation de vapeur d'eau.

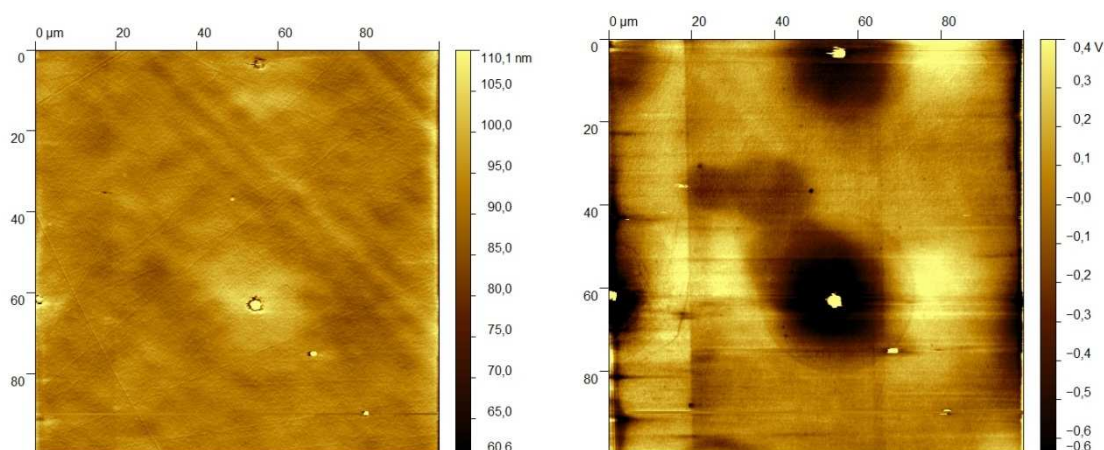


Figure IV-9 – Images AFM topographiques et de friction d'une surface de silicium modifié dodécène et structurée de motifs d'oxyde

B - Greffage localisé de nanotubes de carbone

Le greffage covalent de nanotubes de carbone sur la surface microstructurée se fait par couplage peptidique à l'aide de EDC/NHS (figure IV-10). Pour cela, la surface microstructurée acide undécanoïque/dodécyle est plongée dans un mélange de 7,5 mL d'une solution à 0,2 M de EDC dans le DMF et 7,5 mL d'une solution à 0,1 M de NHS dans le DMF préalablement dégazées. La réaction a lieu à température ambiante, sous bullage d'argon, pendant 2h30. La surface microstructurée activée NHS est correctement rincée au DMF et séchée sous flux d'argon. Puis elle est placée dans un flacon contenant 3 mL d'une solution de DMF avec environ 3 mg de nanotubes substitués par des groupements ammonium et 10 µL de diisopropyléthylamine (Acros). Cette base est ajoutée afin de convertir les unités terminales ammonium en amines. La réaction se déroule à température ambiante sous bullage d'argon pendant 24 h puis la surface est rincée avec du DMF, de l'eau ultra-pure et du dichlorométhane, puis séchée sous flux d'argon.

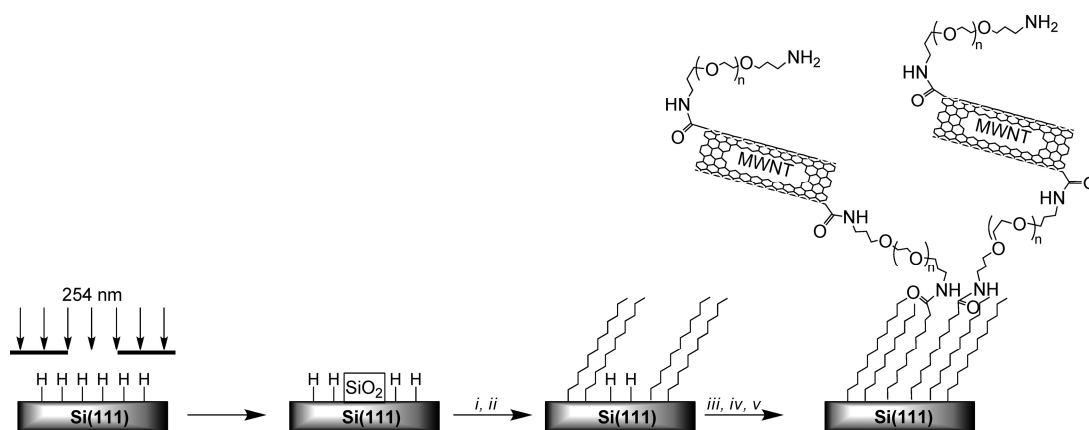


Figure IV-10 – Immobilisation de nanotubes de carbone sur surface de silicium microstructuré

(i) – hydrosilylation de dodécène – $\lambda = 300 \text{ nm}$ – 3 h

(ii) – HF 2% - 2 min

(iii) – hydrosilylation d'acide undécylénique – $\lambda = 300 \text{ nm}$ – 3 h

(iv) – 0,1 M NHS + 0,2 M EDC dans le DMF – 2 h 30

(v) – 3 mg de nanotubes multi-parois fonctionnels dans 3 mL de DMF + 10 μL de diisopropyléthylamine – 24 h [24].

L'assemblage microstructuré des nanotubes est visible à la caméra CCD et il a aussi été observé en microscopie électronique à balayage (figure IV-11).

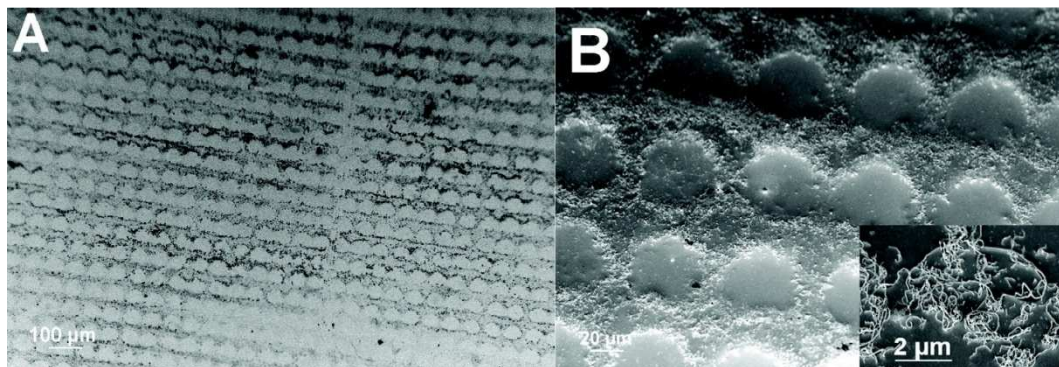


Figure IV-11 – Photographie CCD (gauche) et imagerie MEB (droite) de nanotubes de carbone immobilisés sur une surface de silicium microstructuré [24].

L'échantillon a aussi été imagé par AFM en mode contact intermittent (figure IV-12). Les nanotubes apportent beaucoup de rugosité à la surface, il faut donc utiliser une vitesse de balayage très lente pour que la pointe épouse correctement les reliefs. Habituellement, l'imagerie se fait à une vitesse comprise entre 1 et 2 lignes par seconde. Pour imaginer des nanotubes en AFM, il faut diminuer la vitesse de balayage en dessous de 0,25 ligne par seconde. Il est aussi nécessaire d'avoir une surface

plane sous les nanotubes. Ceux-ci ayant un diamètre entre 20 et 40 nm, il faut une surface ayant une rugosité moyenne (R_a) inférieure à 20 nm pour pouvoir les imager par AFM.

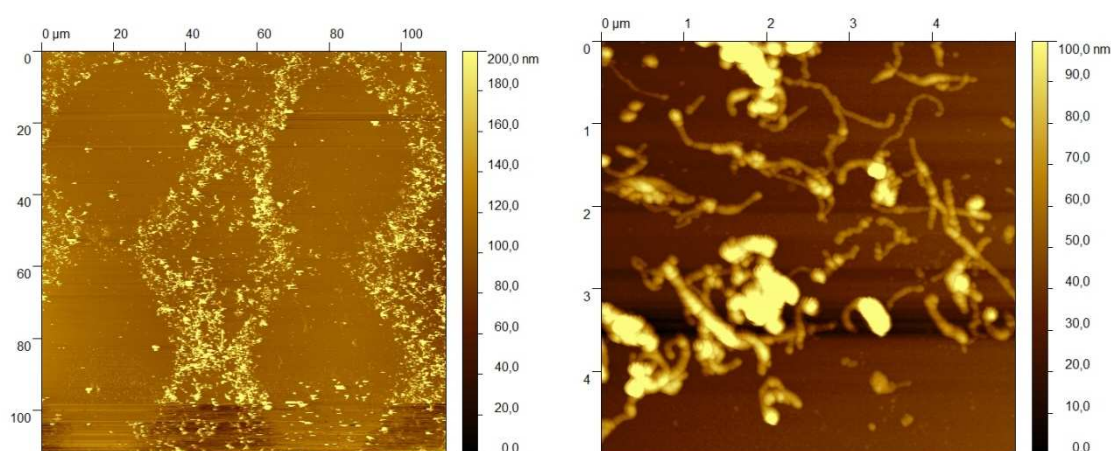


Figure IV-12 – Images AFM topographiques de nanotubes de carbone immobilisés sur une surface de silicium microstructuré.

Le motif carré initialement inscrit a été élargi après greffage des nanotubes. De nombreuses forces (électrostatiques, Van-der-Waals) peuvent avoir induit une interaction entre les nanotubes au cours du greffage et peuvent expliquer la perte de résolution de la structuration. La densité de nanotubes est tout de même beaucoup plus élevée dans les motifs carrés.

Ces surfaces structurées ou homogènes, modifiées par des nanotubes, ont été étudiées notamment en électrochimie, par voltampérométrie cyclique et microscopie électrochimique à balayage. Ces travaux ont été publiés dans *Langmuir* en 2008 [24].

4 – Greffage covalent de molécules ferrocényles électroactives sur des surfaces de silicium

Parmi les surfaces fonctionnelles envisageables, l'immobilisation de molécules électroactives sur silicium est une voie prometteuse pour obtenir des dispositifs électroniques innovants, notamment des dispositifs de stockage d'information (mémoires moléculaires). Le ferrocène est une molécule qui présente des propriétés électroniques séduisantes. Il est oxydable à faible potentiel (0,4 V/ECS) en ion ferrocénium. Les deux formes sont stables et la réaction d'oxydo-réduction est parfaitement réversible. Il est donc possible de passer de la forme réduite neutre à la forme oxydée chargée et de

différencier les deux états par un codage binaire (« 0 » ou « 1 »). Il existe différentes stratégies pour greffer de manière covalente des ferrocènes en surface de silicium [25]. Nous présentons l'immobilisation de ferrocènes fonctionnalisés par un groupement amine utile au couplage peptidique sur une surface de silicium modifié par de l'acide undécanoïque [26].

A – Synthèse du ferrocène substitué par une amine pour le greffage sur silicium modifié par une monocouche d'acide carboxylique

Nous avons vu l'utilité du couplage peptidique pour fonctionnaliser une monocouche acide carboxylique. Il faut donc que l'unité électroactive ait un groupement amine de disponible pour pouvoir être immobilisée à la surface d'une surface de silicium modifié acide carboxylique.

La molécule 2-aminoéthylferrocénylméthyléther a été obtenue à partir de l'iodure de (ferrocénylméthyl)triméthylammonium commercial. Dans un ballon tricol, muni d'un thermomètre, d'une entrée d'argon et d'un réfrigérant, 14 mmol (330 mg) de sodium réagissent avec 20 mL d'éthanolamine. Ensuite, 7 mmol (2,94 g) d'iodure de (ferrocénylméthyl)triméthylammonium sont introduits progressivement jusqu'à l'obtention d'une suspension orange homogène. La réaction est activée par chauffage à 105°C pendant 20 h (figure IV-13).

Après retour à température ambiante, la solution brune obtenue est versée dans 50 mL d'eau distillée. 50 mL d'eau distillée supplémentaires sont utilisés pour entraîner le maximum de matière restant sur la verrerie. La solution aqueuse, l'éthanolamine et la suspension récupérées sont extraites à l'éther. 500 mL d'éther par fraction de 100 mL maximum sont utilisés au total. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée. Ensuite le solvant est évaporé et l'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (éluant méthanol/dichlorométhane 1/4 v/v). L'éluant est évaporé et le solide obtenu est dissout dans 50 mL d'hexane. Le solvant est évaporé et un solide jaune brillant est récupéré. Finalement, le produit est purifié par recristallisation dans l'hexane. 550 mg de paillettes jaunes de 2-aminoéthylferrocénylméthyléther sont finalement obtenues.

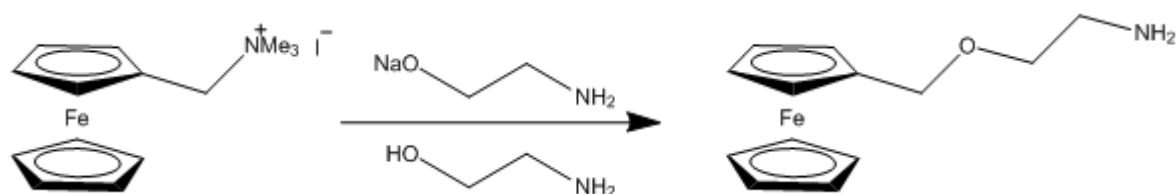


Figure IV-13 – Synthèse du 2-aminoéthylferrocénylméthyléther.

La réaction de synthèse du 2-aminoéthylferrocénylméthyléther a un rendement de 40 % et de 30 % après recristallisation. Il faut noter que la chimie de surface est très sensible aux impuretés. C'est pourquoi il est impératif de disposer de produits de haute pureté.

RMN ^1H (CDCl_3) δ = 4,12 (m, 9 H, hydrogènes du ferrocène), 3,63 (t, 3J = 5,0 Hz, 2 H, H-3), 3,55 (s, 2 H, H-5), 2,82 (t, 3J = 5,0 Hz, 2 H, H-2), 2,17 (s, 2 H, H-1)

B – Nouvelle voie de fonctionnalisation de monocouche organique greffée sur surface de silicium

Les surfaces présentées dans cette partie ont été préparées en collaboration avec Han Zuilhof et Luc Scheres de l'université de Wageningen (Pays-Bas). Une nouvelle stratégie de fonctionnalisation a été employée. Tout d'abord, des alcynes fonctionnalisés ont été utilisés à la place d'alcènes. En effet, des travaux de cette équipe néerlandaise ont démontré la réactivité supérieure de ces composés sur Si-H [27]. Dans le cas du greffage à partir d'alcynes, des liaisons interfaciales du type Si-C≡C- sont formées conférant aux monocouches alcényles une plus grande compacité comparée aux monocouches alkyles préparées à partir d'alcènes. Par ailleurs, les monocouches greffées présentent un groupement terminal de fluorure d'acyle à la place d'un acide carboxylique car ce type de groupement est hautement réactif et sélectif vis-à-vis des amines [28].

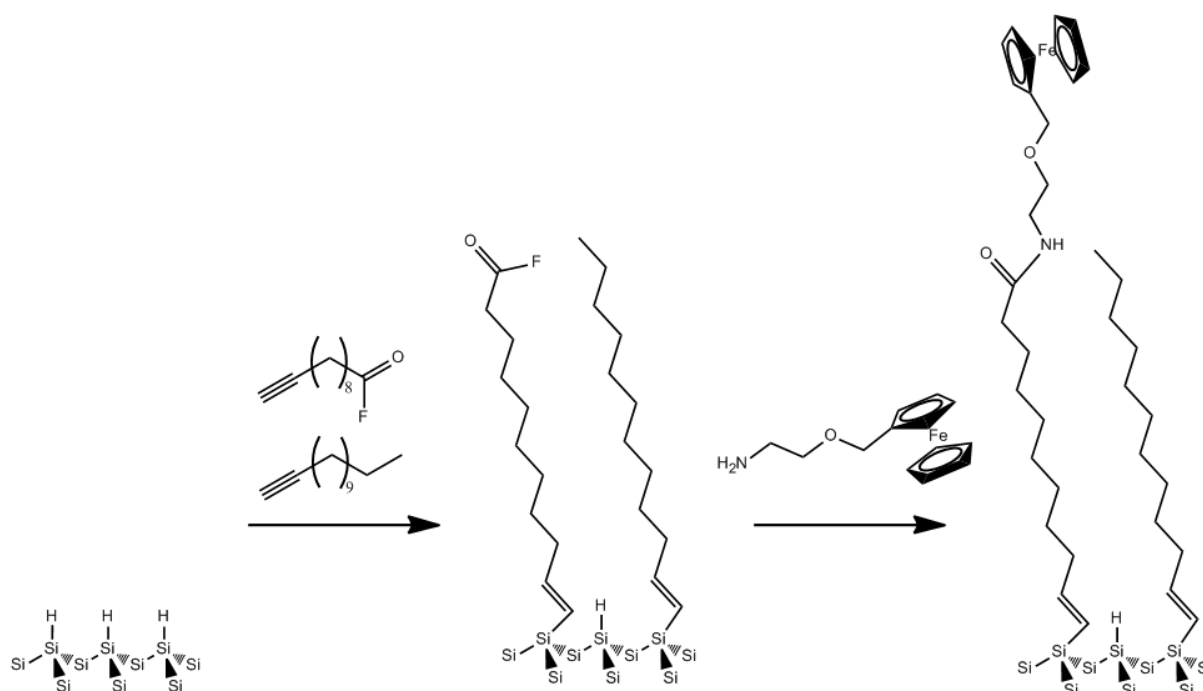


Figure IV-14 – Immobilisation de ferrocènes fonctionnalisés par des groupements amines sur des surfaces de silicium modifié par des monocouches mixtes dodécényle/fluorure d'undécényle.

Une surface purement fluorure d'undécényle et des surfaces mixtes fluorure d'undécényle/dodécényle (1/1 et 1/9 mol/mol) ont été préparées afin d'obtenir différents taux de couverture en unités réactives (figure IV-14). Ensuite, les différentes surfaces sont mises en contact avec une solution à 0,1 M de 2-aminoéthylferrocénylméthyléther dans le dichlorométhane pendant 30 min. Finalement, la surface est abondamment rincée au dichlorométhane et séchée sous flux d'argon.

Différentes techniques d'analyse de surfaces sont utilisées pour contrôler la qualité, la compacité et la propreté des monocouches greffées. Les caractéristiques électroniques des surfaces peuvent être considérablement affectées par la présence d'inhomogénéités à la surface. Tout d'abord, l'épaisseur des monocouches terminées ferrocène est mesurée par ellipsométrie. L'épaisseur de la monocouche augmente de 15 à 19 Å lorsque le taux de couverture des molécules ferrocényles augmente de 10 à 100 % (tableau IV-1). Aussi, l'angle de contact à l'équilibre d'une goutte d'eau ultra-pure diminue de 105 à 69°, en accord avec les valeurs de la littérature pour une monocouche dodécényle (110°) [29-30] et pour une monocouche purement terminée ferrocényle (70°) [31-32].

Surfaces	Epaisseur moyenne (Å)	Angle de contact (°) ^a	$E^{0'}$ (V / ECS) ^b	Densité surfacique en unités ferrocènes (mol cm^{-2}) ^c
100 % ferrocényle	19,0	69	0,13	$5,0 \times 10^{-10}$
50 % ferrocényle	17,5	79	0,14	$2,7 \times 10^{-10}$
10 % ferrocényle	15,0	105	0,11	$2,5 \times 10^{-11}$

^a avec l'eau ultra-pure. ^b Potentiel formel du couple ferrocène / ion ferrocénium observé sous illumination (moyenne des potentiels de pics d'oxydation et de réduction). ^c L'erreur expérimentale est de $1,5 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Tableau IV-1 Caractéristiques principales des monocouches terminées ferrocényles sur des surfaces de silicium (111) de type n.

B-1 – Caractérisation par voltampérométrie cyclique des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives

L'analyse voltampérométrique dans l'obscurité de surfaces modifiées ferrocényles ne montre aucun courant d'oxydation significatif. De plus, l'addition de ferrocène en solution dans l'électrolyte ne modifie pas le signal obtenu, comme attendu pour une électrode non-conductrice. Sous illumination, une vague d'oxydation réversible apparaît pour les trois surfaces à un potentiel $E^{0'} \approx 0,13 \pm 0,02 \text{ V}$,

assignée au couple ferrocène / ion ferrocénium, (figure IV-15). En accord avec d'autres études [33-34], nous pouvons remarquer que le potentiel d'oxydoréduction du ferrocène lié à du silicium de type n sous illumination est environ 300 mV plus bas que celui observé pour du ferrocène lié à du silicium de type p [31]. Ceci étant dû à un processus d'activation de l'oxydation par les paires d'électron-trou photogénérées.

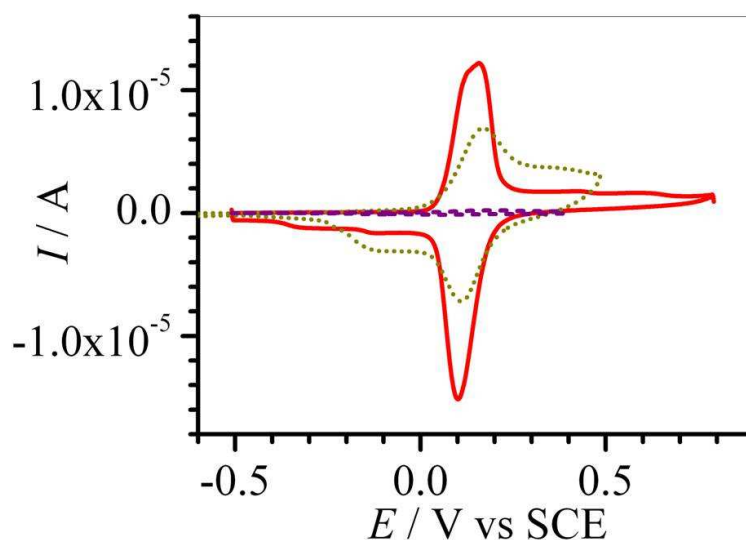


Figure IV-15 – Voltampérogrammes cycliques sous illumination à $0,4 \text{ V.s}^{-1}$ de surfaces 100 % (en rouge), 50 % (points verts) et 10 % (pointillés mauves) ferrocène. Electrolyte : $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$.

Les densités surfaciques en unités ferrocènes liées aux trois surfaces, calculées par intégration des pics des voltampérogrammes, sont de $5,0 \times 10^{-10}$, $2,7 \times 10^{-10}$ et $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour les surfaces préparées à partir d'une monocouche purement fluorure d'undécényle (100 % ferrocène), mixtes fluorure d'undécényle/dodécényle (1/1 et 1/9 mol/mol pour 50 % et 10 % ferrocène) respectivement (tableau IV-1). Ces valeurs correspondent à des taux de couverture de 0,39, 0,21 et 0,02 unité ferrocène par atome de silicium surfacique, respectivement, en considérant que la densité surfacique du silicium (111) est de $7,8 \times 10^{14} \text{ atomes/cm}^{-2}$ [35]. Une surface spécifique d'environ 35 Å^2 par unité ferrocène en est déduite à partir de la surface 100 % ferrocène, ce qui est en accord avec un arrangement compact de molécules assimilées à des sphères de $6,6 \text{ Å}$.

B-2 – Caractérisation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives

L'analyse du spectre XPS de la surface de silicium modifiée par les unités ferrocényles révèle des pics caractéristiques du silicium lui-même et des orbitales C 1s et Fe 2p_{3/2} (N 1s et O 1s ne sont pas présentés). Le spectre haute résolution du Si 2p ne montre aucune présence d'oxyde de silicium (correspondant à une énergie de liaison de 102-104 eV), ce qui prouve que la surface n'est pas oxydée (figure IV-16). Ensuite, le signal du Fe 2p_{3/2} augmente avec le taux de couverture en ferrocène. Pour un taux de couverture de seulement 10 %, le signal est trop faible pour être détecté.

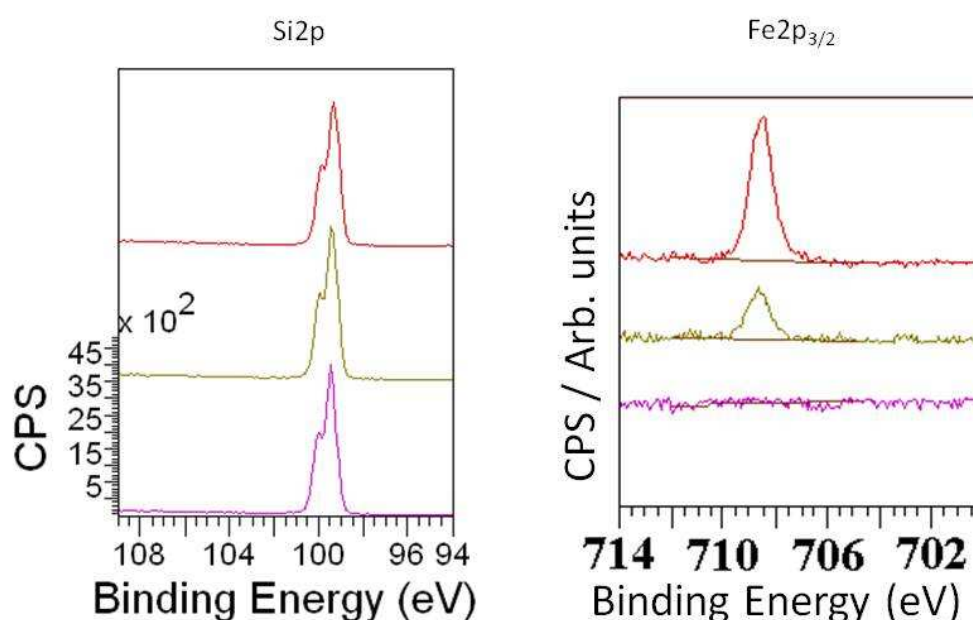


Figure IV-16 – Spectres XPS haute résolution des orbitales Si 2p (à gauche) et Fe 2p_{3/2} (à droite) de surfaces fraîchement préparées de silicium modifié par des molécules ferrocényles ; les courbes correspondent aux surfaces 100 % (en rouge), 50 % (en vert) et 10 % (en mauve) ferrocène.

La composition des monocouches peut être analysée à partir du spectre XPS haute résolution du carbone (figure IV-17). Il est possible de différencier quatre contributions du C 1s. Le pic à 285,2 eV peut être attribué aux liaisons entre carbones du ferrocène et de la chaîne carbonée (C_{ii}). Alors que les trois autres pics correspondent à des atomes de carbone liés à d'autres atomes (C_i-Si, C_{iii}-N et C_{iii}-O ainsi que C_{iv}=O à 283,9, 286,6 et 288,3 eV respectivement).

Les rapports entre quantité de chaque atome attendus théoriquement sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par intégration de l'aire sous chaque pic (tableau IV-2). Les résultats sont correctement corrélés avec le modèle théorique, la présence du dérivé ferrocényle étant tout de même difficilement discernable par cette technique d'analyse sur la surface seulement 10 % ferrocène.

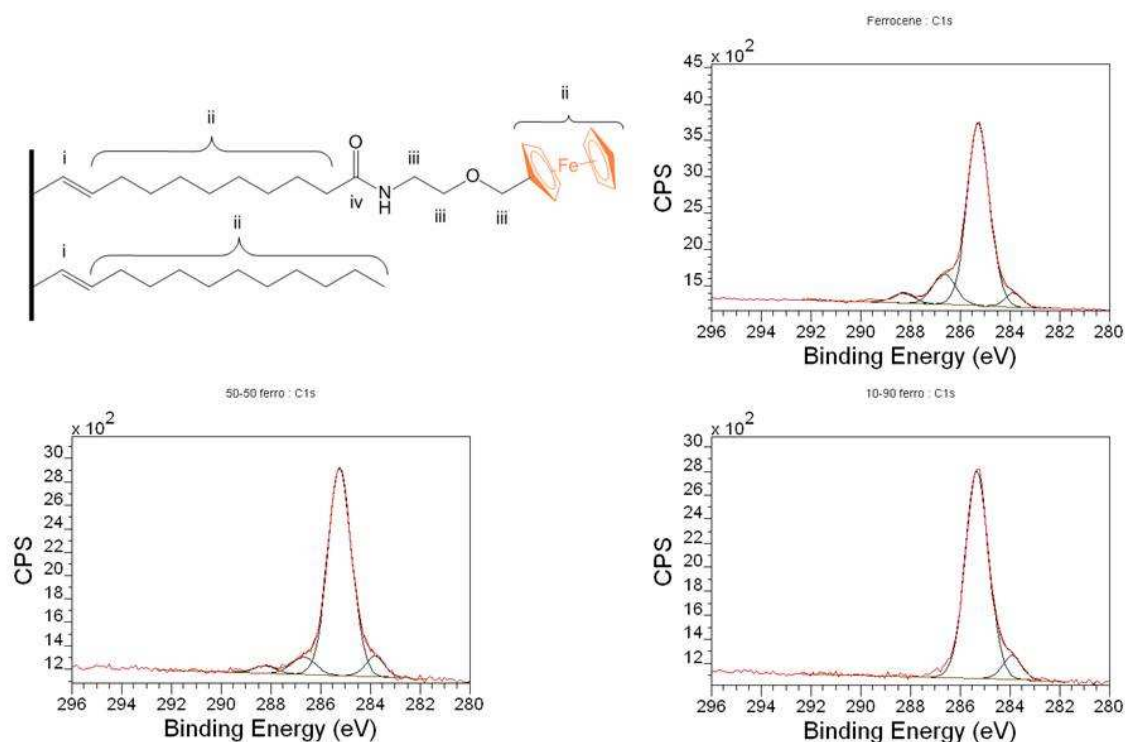


Figure IV-17 – Spectres XPS haute résolution de surfaces fraîchement préparées de silicium modifié par des molécules ferrocényles ; les courbes expérimentales (en rouge) sont décorrélées pour montrer les contributions des différents atomes de carbone : C_i , C_{ii} , C_{iii} et C_{iv} à 283,9, 285,2, 286,6 et 288,3 eV respectivement.

Surfaces	Rapports XPS			
	Fe/C		$C_i / C_{ii} / C_{iii} / C_{iv}$	
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental
100 % ferrocényle	1 / 24	0,8 / 24	1 / 19 / 3 / 1	1,1 / 19 / 3,2 / 1,1
50 % ferrocényle	1 / 36	0,6 / 36	2 / 30 / 3 / 1	2,5 / 30 / 2,5 / 1,1
10 % ferrocényle	1 / 132	0,2 / 132*	10 / 118 / 3 / 1	11,3 / 118 / 0 / 0*

* Proche ou en dessous des limites de détection

Tableau IV-2 Calcul des rapports de l'intégration des pics XPS correspondant aux éléments caractéristiques des monocouches ferrocényles.

B-3 – Caractérisation par AFM des surfaces de silicium fonctionnalisées par des molécules ferrocényles électroactives

La topographie observée par AFM pour les trois échantillons présentant un taux de couverture en ferrocène différent est rigoureusement identique (figure IV-18). Cela démontre que la qualité des monocouches préparées (en termes de compacité et d'homogénéité) n'est pas dépendante de la quantité de ferrocène immobilisé. Comme dans le chapitre 2, nous voyons que la morphologie après greffage d'une monocouche organique fonctionnelle est la même que celle d'une surface hydrogénée [14-15]

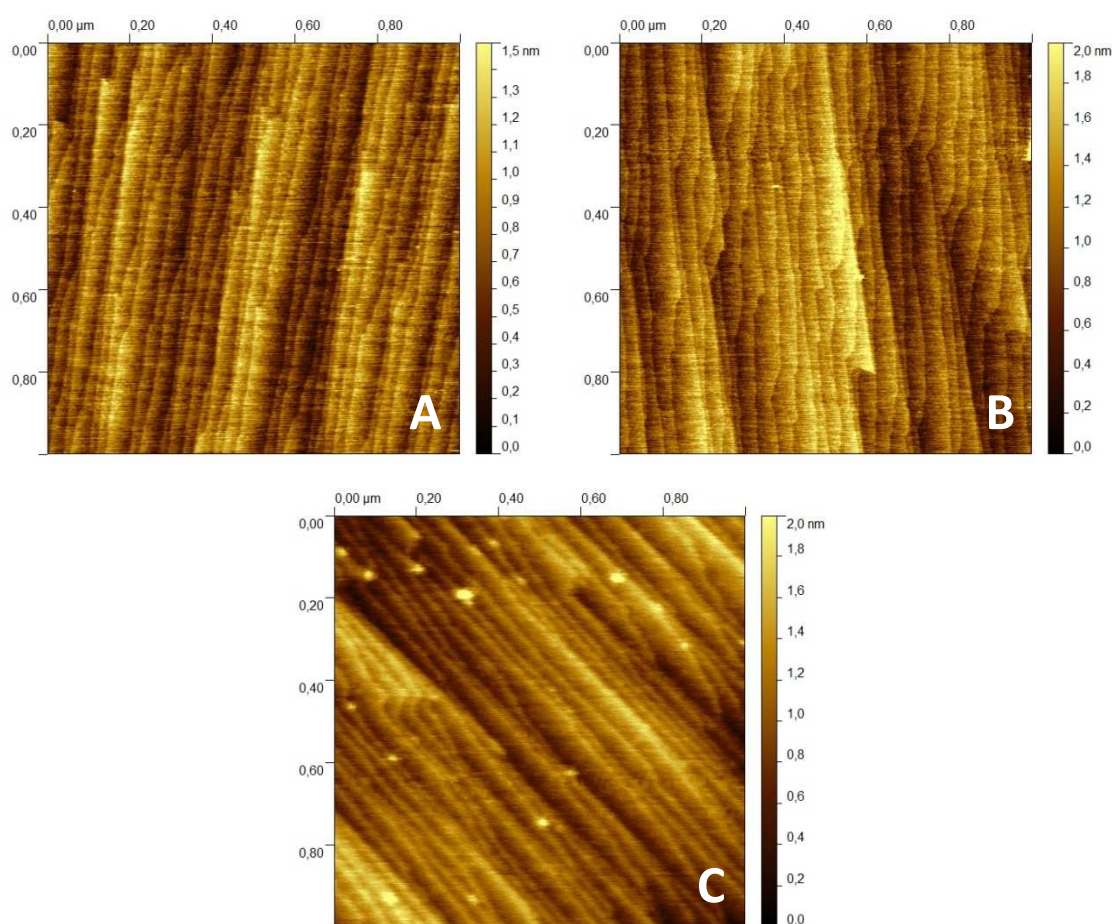


Figure IV-18 – Images AFM topographiques de surfaces de silicium (111) modifiées par une monocouche pure de fluorure d'undécényle (A) ou une monocouche mixte fluorure d'undécényle/dodécényle 1/1 (B), 1/9 mol/mol (C) après réaction avec le ferrocène substitué amine.

Des propriétés particulièrement intéressantes de contrôle de la vitesse du transfert de charge latéral entre les têtes ferrocényles immobilisées par la concentration surfacique de ces unités électroactives

ont été notamment mises en évidence par microscopie électrochimique (SECM). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Angewandte Chemie International Edition* en 2010 [36].

C – Microstructuration du silicium par des motifs ferrocényles

A partir d'une surface modifiée par une monocouche pure de fluorure d'undécényle, la technique lithographique d'impression par microcontact [37-38] a permis de structurer des zones fonctionnalisées par les unités redox en motifs circulaires de 10 μm de diamètre, organisés en structure hexagonale (« nid d'abeille ») et séparés de 5 μm . Pour cela, un moule de polydiméthylsiloxane (PDMS), dans lequel les motifs circulaires sont inscrits en relief, est imprégnée d'une solution à 0,1 M de 2-aminoéthylferrocénylméthyléther dans le dichlorométhane. Ce tampon est mis en contact avec la surface de silicium modifiée par la monocouche de fluorure d'undécényle et maintenue avec une légère pression pendant 30 s. Le tampon ne doit pas être déplacé latéralement pour obtenir des motifs correctement résolus. Les zones en contact avec le tampon réagissent avec le ferrocène substitué amine. Après rinçage avec CH_2Cl_2 , la surface est ensuite mise en contact avec du butylamine, afin de stabiliser les zones n'ayant pas réagi (i.e. autour des motifs).

La topographie observée par AFM est homogène et ne révèle pas les motifs inscrits, certainement en raison de la faible différence d'épaisseurs entre les deux chaînes organiques greffées. Par contre, les groupements chimiques terminaux de la monocouche étant différents dans les deux domaines de la structuration, cela entraîne un contraste d'interaction entre la pointe et l'échantillon. La structuration est donc clairement mise en évidence sur les images de friction (figure IV-19).

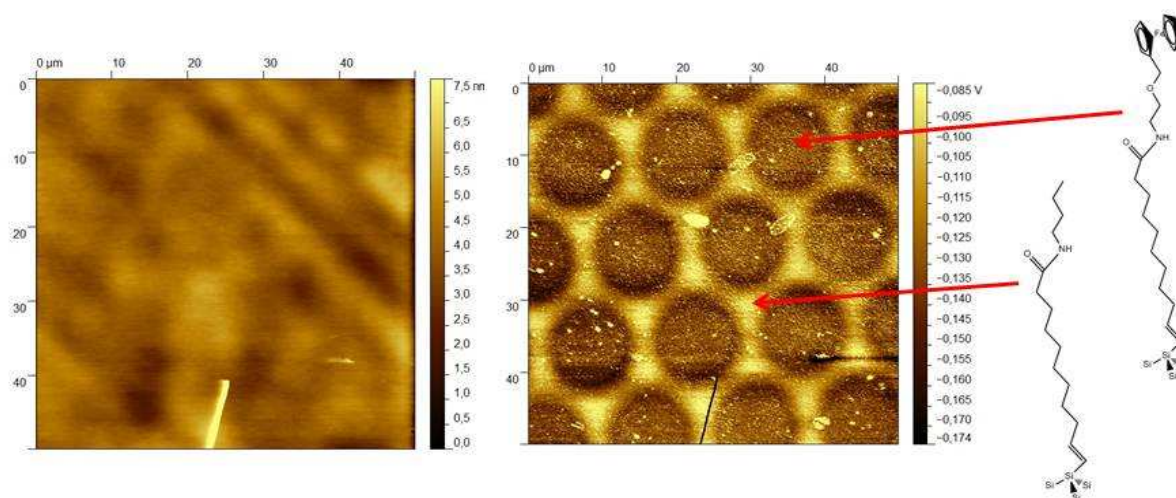


Figure IV-19 – Images AFM topographiques et de friction d'une surface de silicium microstructurée par des motifs circulaires à fonctionnalité ferrocène entourés de chaînes organiques à terminaison méthyle.

D – Utilisation de l'AFM conducteur pour l'étude des propriétés de transport de charge des jonctions hybrides incorporant des unités ferrocényles

Le chapitre 2 présente l'utilisation d'une pointe AFM conductrice comme outil de structuration de surfaces de silicium. L'AFM conducteur peut aussi être utilisé comme une sonde permettant de caractériser les propriétés locales de conduction à une échelle nanométrique [39-40]. Après avoir caractérisé l'interface de contact [41-42], les études de conductivité permettent de caractériser le transfert de charge à cette interface [43]. Frisbie *et al.* sont des pionniers dans l'étude par AFM conducteur de propriétés électroniques de monocouches organiques sur surfaces métalliques. Les effets de l'épaisseur [44-45] ainsi que de la présence de liaisons insaturées [46-47] dans la monocouche sur les propriétés électroniques de surfaces métalliques modifiées ont été analysées. En comparaison, la caractérisation par AFM conducteur de monocouches organiques déposées sur semi-conducteurs a été beaucoup moins développée [48].

Deux types d'expériences peuvent être distingués : l'étude de courbes d'intensité en fonction de la polarisation appliquée entre la pointe et l'échantillon, et la cartographie de conductance. Dans ce dernier cas, l'interprétation est très délicate car les mesures sont réalisées en régime transitoire.

D-1 – Mesures locales de conductivité de surfaces de silicium modifiées par des unités ferrocényles

Inspiré par les travaux de Frisbie, j'ai d'abord étudié l'influence de la force de contact de la pointe conductrice sur la surface sur les mesures de conductivité locale (pointe immobile). Les surfaces considérées présentaient des taux de couverture en ferrocène différents. De nombreux paramètres peuvent modifier l'état de l'interface étudiée. Cela se traduit par une grande dispersion des résultats obtenus [49]. Pour obtenir la plus grande reproductibilité possible, les précautions suivantes ont été prises : les courbes intensité-potentiel ont été enregistrées, de manière systématique, en plusieurs points de la même surface avec la même pointe. Moins de 5 mesures successives sont effectuées au même point pour éviter la formation d'oxyde sur la surface et la détérioration de la pointe. La conductivité de la pointe se dégradant au cours de l'expérience, une pointe neuve est utilisée pour chaque surface. Par ailleurs, les expériences ont été réalisées dans l'obscurité, le seul point d'illumination étant bien évidemment le faisceau laser focalisé sur l'extrémité du cantilever.

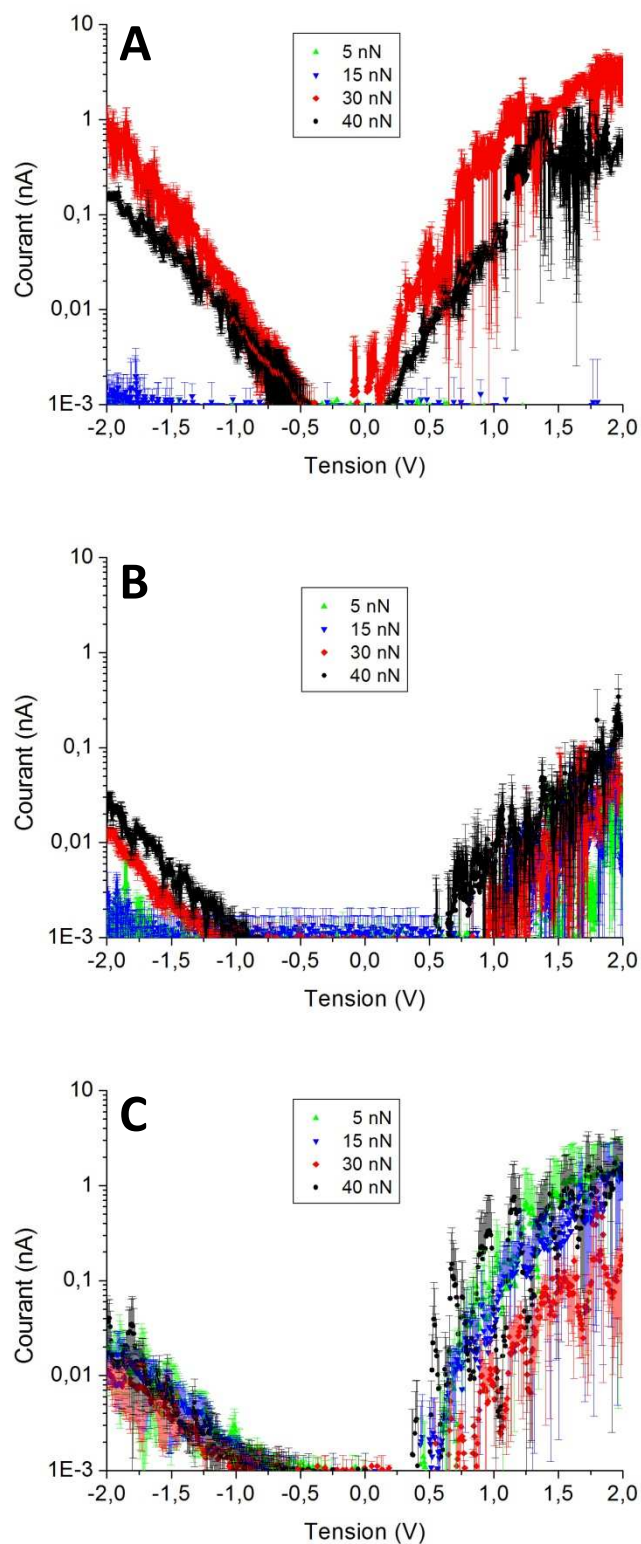


Figure IV-20 – Courbes intensité-tension mesurées à l'aide d'une pointe conductrice AFM sur des surfaces de silicium de type n modifié par des unités ferrocényles (A : $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, B : $2,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, C : $5,0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) pour différentes forces d'appui. Vitesse de balayage en potentiel = 5 V/s. La tension est appliquée à l'échantillon et la pointe est reliée à la terre.

La figure IV-20 présente la moyenne et l'écart-type d'environ 50 mesures à des points différents de la surface pour des forces d'appui identiques. La vitesse de balayage en potentiel lors des mesures est de 5 V/s. Premièrement, nous observons que la force d'appui de la pointe a une influence sur la mesure de conductivité. Il n'est pas possible de calculer une résistance de contact car le courant pour des potentiels appliqués proches de zéro est trop faible pour des surfaces semi-conductrices. Pour des faibles forces d'appui, un courant n'est mesurable que pour les surfaces présentant $2,7 \times 10^{-10}$ et $5,0 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ d'unités ferrocényles. On peut supposer que le contact électrique s'effectue plus facilement en présence de ces unités électroactives en surface.

Pour des forces d'appui plus élevées ($> 20 \text{ nN}$), un courant est mesurable pour les trois échantillons. Qualitativement, on s'aperçoit que l'intensité du courant mesurée diminue avec l'augmentation du taux de couverture en unité ferrocène. La conduction à travers une monocouche organique s'effectue par effet tunnel. La barrière est d'autant plus large que la couche est épaisse. Comme l'épaisseur de la couche augmente avec le taux de couverture en unité ferrocényle, il est logique de mesurer une diminution de l'intensité du courant. Des résultats similaires ont été démontrés pour des mesures de courant à travers une monocouche organique sur semi-conducteur [50-51] et sur métal [44].

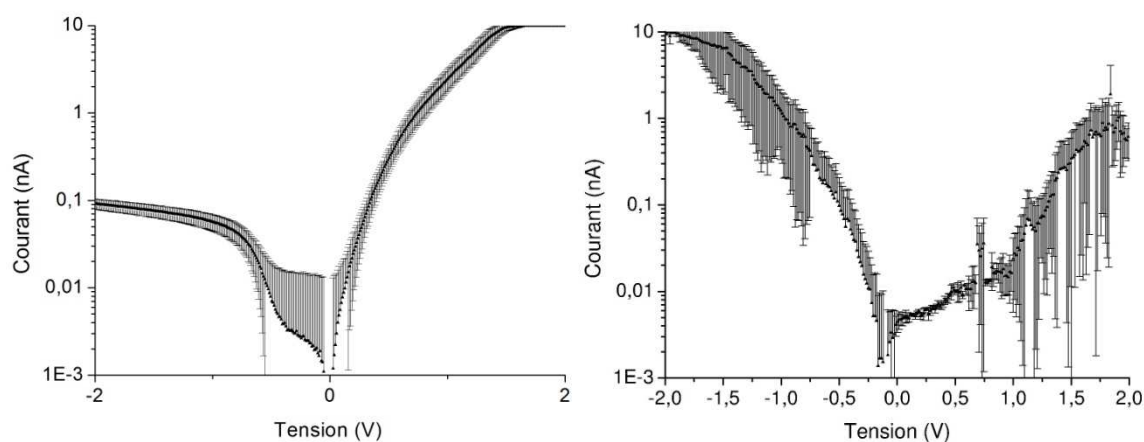


Figure IV-21 – Courbes intensité-tension mesurées à l'aide d'une pointe conductrice AFM sur une surface de silicium hydrogéné de type n (gauche) et de type p (droite). Vitesse de balayage en potentiel = 5 V/s. La tension est appliquée à l'échantillon et la pointe est reliée à la terre.

L'ampèremètre du contrôleur de l'AFM ne permet de ne mesurer qu'une variation de trois décades de l'intensité du courant traversant la pointe. La plage de potentiel dans laquelle on peut étudier la variation en intensité du courant est donc limitée. Néanmoins, les courbes de conductivité sur silicium présentent une asymétrie caractéristique du dopage du silicium semi-conducteur (figure IV-

21). En effet, suivant la polarisation de l'interface, la courbure des bandes d'énergie des électrons peut entraîner un appauvrissement en porteurs de charge et donc limiter l'intensité du courant.

Il est difficile de connaître la surface de contact pointe-surface. Une première approximation consiste à considérer un contact électrique uniquement dû à l'extrémité de la pointe (πr^2 avec r le rayon de courbure de la pointe). Il faut aussi prendre en compte l'eau physisorbée sur toute surface à pression atmosphérique. Il est alors peut-être préférable de considérer toute la surface immergée de la pointe. En outre, cette interface peut changer au cours de la mesure, le champ électrique induisant des variations de forces électrostatiques [52] et capillaires [53].

D-2 – Cartographie de conductance des surfaces de silicium microstructurées par des unités ferrocényles

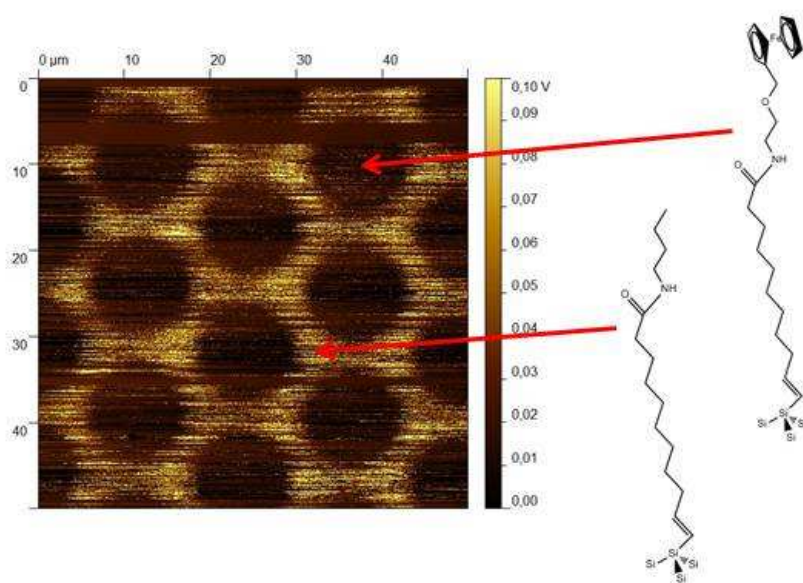


Figure IV-22 – Image AFM de conductance d'une surface de silicium microstructuré par des motifs circulaires à fonctionnalité ferrocène entourés de chaînes organiques à terminaison méthyle (tension appliquée à l'échantillon : 2,25 V).

Au cours de l'imagerie par AFM, il est possible d'appliquer une différence de potentiel entre la pointe conductrice et l'échantillon. En mesurant le courant traversant la pointe simultanément à son déplacement, nous pouvons donc tracer des cartes de conductance de l'échantillon. La figure IV-22 montre une carte de conductance obtenue sur la surface de silicium microstructuré (voir paragraphe C). Cette carte met en évidence la microstructuration invisible en topographie. Elle présente les

zones n'ayant pas d'unités ferrocényles plus conductrices que les motifs circulaires modifiés par des unités ferrocényles. La monocouche est plus épaisse dans les zones présentant des unités ferrocényles, la barrière tunnel est donc plus importante dans ces motifs. C'est pourquoi on observe la structuration, les motifs circulaires étant moins conducteurs que le reste de la surface.

5 - Conclusions

De nouvelles surfaces de silicium fonctionnelles ont ainsi été obtenues par greffage covalent de molécules organiques. Cela a permis de contrôler les propriétés électroniques du semiconducteur.

Les surfaces de silicium modifiées par de l'acide undécylénique ont été utilisées comme surfaces réactives vis-à-vis d'amines en passant par la formation d'un ester activé grâce à EDC/NHS. Nous avons aussi pu constater la plus haute réactivité du fluorure d'acyle qui permet d'accélérer et de faciliter cette réaction d'amidation. Il est possible de contrôler la densité surfacique de groupements réactifs en modifiant la surface de silicium par un mélange d'acide undécylénique et de dodécène, ou encore de microstructurer la fonctionnalisation par les méthodes de photolithographie ou d'impression par microcontact. Nous avons ainsi immobilisé des quantités contrôlées voire localisées de nanotubes et d'unités ferrocényles substituées par des fonctionnalités amines.

L'immobilisation de clusters métalliques a été effectuée en utilisant les propriétés labiles de leurs ligands apicaux. Pour cela, une surface de silicium modifiée par une monocouche organique terminée par un acide carboxylique a réagi avec le groupement amine substituant un dérivé de la pyridine. Ces groupements pyridines greffés ont ensuite permis l'immobilisation d'un cluster à base de molybdène grâce au remplacement de ses groupements triflates en position apicale.

La composition chimique a été vérifiée par XPS et l'évolution de la morphologie de la surface a été contrôlée par AFM. Les propriétés électroniques des unités greffées à la surface du silicium ont pu être couplées avec celles du semi-conducteur. Ainsi, les études électrochimiques et les mesures de conductivité ont pu révéler des propriétés uniques faisant l'objet de plusieurs publications.

Références

1. Martinez-Otero A., Evangelio E., Alibés R., Bourdelande J.L., Ruiz-Molina D., Busqué F., and Hernando J., *Surface-Structured Molecular Sensor for the Optical Detection of Acidity*. Langmuir, 2008. **24**: p. 2963-2966.
2. Dattilo D., Armelao L., Fois G., Mistura G., and Maggini M., *Wetting Properties of Flat and Porous Silicon Coated with a Spiropyran*. Langmuir, 2007. **23**: p. 12945-12950.
3. Aswal D.K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi J.V., and Vuillaume D., *Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics*. Anal. Chim. Acta, 2006. **568**: p. 84-108.
4. Aswal D.K., Koiry S.P., Jousset B., Gupta S.K., Palacin S., and Yakhmi J.V., *Hybrid molecule-on-silicon nanoelectronics: Electrochemical processes for grafting and printing of monolayers*. Physica E, 2009. **41**: p. 325-344.
5. Yu H.-Z., Morin S., Wayner D.D.M., Allongue P., and Henry De Villeneuve C., *Molecularly Tunable "Organic Capacitors" at Silicon/Aqueous Electrolyte Interfaces*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**: p. 11157-11161.
6. Lenfant S., Krzeminski C., Delerue C., Allan G., and Vuillaume D., *Molecular Rectifying Diodes from Self-Assembly on Silicon*. Nano Lett., 2003. **3**.
7. Gergel-Hackett N., Zangmeister C.D., Hacker C.A., Richter L.J., and Richter C.A., *Demonstration of Molecular Assembly on Si (100) for CMOS-Compatible Molecule-Based Electronic Devices*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**: p. 4259-4261.
8. Cotton F.A., *Metal Atom Clusters in Oxide Systems*. Inorg. Chem., 1964. **3**: p. 1217-1220.
9. Hughbanks T. and Hoffmann R., *Molybdenum Chalcogenides: Clusters, Chains, and Extended Solids. The Approach to Bonding in Three Dimensions*. J. Am. Chem. Soc., 1983. **105**: p. 1150-1162.
10. Ababou-Girard S., Cordier S., Fabre B., Molard Y., and Perrin C., *Assembly of Hexamolybdenum Metallic Clusters on Silicon Surfaces*. ChemPhysChem, 2007. **8**: p. 2086-2090.
11. Fabre B., Cordier S., Molard Y., Perrin C., Ababou-Girard S., and Godet C., *Electrochemical and Charge Transport Behavior of Molybdenum-Based Metallic Cluster Layers Immobilized on Modified n- and p-Type Si(111) Surfaces*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 17437-17446.
12. Grünert W., Stakheev A., Feldhaus R., Anders K., Shpiro E.S., and Minachev K.M., *Analysis of Mo(3d) XPS Spectra of Supported Mo Catalysts: An Alternative Approach*. J. Phys. Chem., 1991. **95**: p. 1323-1328.
13. Best S.A. and Walton R.A., *X-Ray Photoelectron Spectra of Inorganic Molecules. 22. Halogen core electron binding energies of low oxidation state molybdenum bromide and molybdenum iodide clusters and niobium and tantalum chlorides containing the $[M_6Cl_{12}]^{n+}$ cores*. Inorg. Chem., 1979. **18**: p. 484-488.
14. Boukherroub R. and Wayner D.D.M., *Controlled Functionalization and Multistep Chemical Manipulation of Covalently Modified Si(111) Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 1999. **121**: p. 11513-11515.
15. Wallart X., Henry De Villeneuve C., and Allongue P., *Truly Quantitative XPS Characterization of Organic Monolayers on Silicon: Study of Alkyl and Alkoxy Monolayers on H-Si(111)*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**: p. 7871-7878.
16. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., and Smalley R.E., *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**: p. 162-163.
17. Iijima S., *helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**: p. 56-58.
18. Iijima S. and Ichihashi T., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**: p. 603-605.
19. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., and Prato M., *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chem. Rev., 2006. **106**: p. 1105-1136.

20. Hauquier F., Pastorin G., Hapiot P., Prato M., Bianco A., and Fabre B., *Carbon nanotube-functionalized silicon surfaces with efficient redox communication*. Chem. Commun., 2006: p. 4536-4538.
21. Wojtyk J.T.C., Tomietto M., Boukherroub R., and Wayner D.D.M., "Reagentless" *Micropatterning of Organics on Silicon Surfaces: Control of Hydrophobic/Hydrophilic Domains*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 1535-1536.
22. Fabre B. and Wayner D.D.M., *Electrochemically Directed Micropatterning of a Conducting Polymer Covalently Bound to Silicon*. Langmuir, 2003. **19**: p. 7145-7146.
23. Lopez G.P., Biebuyck H.A., Frisbie C.D., and Whitesides G.M., *Imaging of Features on Surfaces by Condensation Figures*. Science, 1993. **260**: p. 647-649.
24. Fabre B., Hauquier F., Herrier C., Pastorin G., Wu W., Bianco A., Prato M., Hapiot P., Zigah D., Prasciolu M., and Vaccari L., *Covalent Assembly and Micropatterning of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes to Monolayer-Modified Si(111) Surfaces*. Langmuir, 2008. **24**: p. 6595-6602.
25. Fabre B., *Ferrocene-Terminated Monolayers Covalently Bound to Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. Toward the Development of Charge Storage and Communication Devices*. Acc. Chem. Res., 2010. **43**: p. 1509-1518.
26. Hauquier F., Ghilane J., Fabre B., and Hapiot P., *Conducting Ferrocene Monolayers on Nonconducting Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**: p. 2748-2749.
27. Scheres L., Giesbers M., and Zuilhof H., *Organic Monolayers onto Oxide-Free Silicon with Improved Surface Coverage: Alkynes versus Alkenes*. Langmuir, 2010. **26**: p. 4790-4795.
28. Scheres L., Ter Maat J., Giesbers M., and Zuilhof H., *Microcontact Printing onto Oxide-Free Silicon via Highly Reactive Acid Fluoride-Functionalized Monolayers*. Small, 2010. **6**: p. 642-650.
29. Sun Q.-Y., De Smet L.C.P.M., Van Lagen B., Giesbers M., Thüne P.C., Van Engelenburg J., De Wolf F.A., Zuilhof H., and Sudhölter E.J.R., *Covalently Attached Monolayers on Crystalline Hydrogen-Terminated Silicon: Extremely Mild Attachment by Visible Light*. J. Am. Chem. Soc., 2005. **127**: p. 2514-2523.
30. Scheres L., Arafat A., and Zuilhof H., *Self-Assembly of High-Quality Covalently Bound Organic Monolayers onto Silicon*. Langmuir, 2007. **23**: p. 8343-8346.
31. Fabre B. and Hauquier F., *Single-Component and Mixed Ferrocene-Terminated Alkyl Monolayers Covalently Bound to Si(111) Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**: p. 6848-6855.
32. Tajimi N., Sano H., Murase K., Lee K.-H., and Sugimura H., *Thermal Immobilization of Ferrocene Derivatives on (111) Surface of n-Type Silicon: Parallel between Vinylferrocene and Ferrocenecarboxaldehyde*. Langmuir, 2007. **23**: p. 3193-3198.
33. Dalchiele E.A., Aurora A., Bernardini G., Cattaruzza F., Flamini A., Pallavicini P., Zanoni R., and Decker F., *XPS and electrochemical studies of ferrocene derivatives anchored on n- and p-Si(1 0 0) by Si-O or Si-C bonds*. J. Electroanal. Chem., 2005. **579**: p. 133-142.
34. Gowda S., Mathur G., and Misra V., *Valence band tunneling model for charge transfer of redox-active molecules attached to n- and p-silicon substrates*. Appl. Phys. Lett., 2007. **90**: p. 142113-3.
35. Allongue P., Henry De Villeneuve C., and Pinson J., *Structural characterization of organic monolayers on Si<111> from capacitance measurements*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 3241-3248.
36. Zigah D., Herrier C., Scheres L., Giesbers M., Fabre B., Hapiot P., and Zuilhof H., *Tuning the Electronic Communication between Redox Centers Bound to Insulating Surfaces*. Angew. Chem. Int. Ed., 2010. **49**: p. 3157-3160.
37. Jackman R.J., Wilbur J.L., and Whitesides G.M., *Fabrication of Submicrometer Features on Curved Substrates by Microcontact Printing*. Science, 1995. **269**: p. 664-666.
38. Xia Y.N. and Whitesides G.M., *Soft lithography*. Annu. Rev. Mater. Sci., 1998. **28**: p. 153-184.

39. Houzé F., Meyer R., Schneegans O., and Boyer L., *Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes*. Appl. Phys. Lett., 1996. **69**: p. 1975-1977.
40. Kelley T.W., Granstrom E.L., and Frisbie C.D., *Conducting Probe Atomic Force Microscopy: A Characterization Tool for Molecular Electronics*. Adv. Mater., 1999. **11**: p. 261-264.
41. Wold D.J. and Frisbie C.D., *Formation of Metal-Molecule-Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip*. J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**: p. 2970-2971.
42. Wold D.J. and Frisbie C.D., *Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy*. J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**: p. 5549-5556.
43. Loiacono M.J., Granstrom E.L., and Frisbie C.D., *Investigation of Charge Transport in Thin, Doped Sexithiophene Crystals by Conducting Probe Atomic Force Microscopy*. J. Phys. Chem. B, 1998. **102**: p. 1679-1688.
44. Engelkes V.B., Beebe J.M., and Frisbie C.D., *Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance*. J. Am. Chem. Soc., 2004. **126**: p. 14287-14296.
45. Scaini D., Castronovo M., Casalis L., and Scoles G., *Electron Transfert Mediating Properties of Hydrocarbons as Function of Chain Length: A differential Scanning Conductive Tip Atomic Force Microscopy Investigation*. ACS Nano, 2008. **2**: p. 507-515.
46. Wold D.J., Haag R., Rampi M.A., and Frisbie C.D., *Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**: p. 2813-2816.
47. Fang L., Park J.Y., Ma H., Jen A.K.-Y., and Salmeron M., *Atomic Force Microscopy Study of the Mechanical and Electrical Properties of monolayer Films of Molecules with Aromatic End Groups*. Langmuir, 2007. **23**: p. 11522-11525.
48. Zhang X., Wen Y., Li Y., Li G., Du S., Guo H., Yang L., Jiang L., Gao H., and Song Y., *Molecularly Controlled Modulation of Conductance on Azobenzene Monolayer-Modified Silicon Surfaces*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**: p. 8288-8293.
49. Engelkes V.B., Beebe J.M., and Frisbie C.D., *Analysis of the Causes of Variance in Resistance Measurements on Metal-Molecule-Metal Junctions Formed by Conducting-Probe atomic Force Microscopy*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 16801-16810.
50. Salomon A., Boecking T., Seitz O., Markus T., Amy F., Chan C., Zhao W., Cahen D., and Kahn A., *What is the Barrier for Tunneling Through Alkyl Monolayers? Results from n- and p-Si-Alkyl/Hg Junctions*. Adv. Mater., 2007. **19**: p. 445-450.
51. Vilan A., Yaffe O., Biller A., Salomon A., Kahn A., and Cahen D., *Molecules on Si: Electronics with Chemistry*. Adv. Mater., 2010. **22**: p. 140-159.
52. Tivanski A.V., Bemis J.E., Akhremitchev B.B., Liu H., and Walker G.C., *Adhesion Forces in Conducting Probe Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2003. **19**: p. 1929-1934.
53. Garcia R., Calleja M., and Rohrer H., *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*. J. Appl. Phys., 1999. **86**: p. 1898-1903.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer et de caractériser de nouvelles structures moléculaires fonctionnelles de tailles micro- et nanométriques supportées par des surfaces semi-conductrices.

Les surfaces de silicium hydrogéné sont des surfaces modèles pour l'étude d'organisation moléculaire. La planéité atomique des terrasses du silicium (111) permet d'obtenir des édifices moléculaires homogènes et facilite l'observation d'assemblages moléculaires à leur surface par AFM. L'hydrosilylation d'alcènes passive la surface du silicium hydrogéné, facilitant sa manipulation à l'air, et lie les molécules organiques de manière covalente avec le semi-conducteur. Il est aussi possible de contrôler la nature des groupements chimiques présents à la surface en utilisant des alcènes ω -fonctionnalisés. Nous avons ainsi obtenu des monocouches organiques compactes ordonnées et homogènes liées de manière covalente à la surface du silicium semi-conducteur.

L'utilisation d'une pointe AFM conductrice a permis de structurer les surfaces à une échelle nanométrique dans les conditions ambiantes de température et de pression. Une étude cinétique de la croissance de l'oxyde a permis de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation anodique localisée (LAO) sous une pointe AFM conductrice. Ainsi, la croissance d'oxyde est dirigée par le fort champ électrique créé entre la pointe et la surface. Alors que la largeur de l'oxyde formé est très dépendante de l'épaisseur d'eau physisorbée, celle-ci étant proportionnelle au taux d'humidité de l'air dans lequel la réaction a lieu. L'interface entre la pointe et la surface peut être assimilée à une cellule électrolytique de taille nanométrique, l'oxydation de la surface du silicium étant accompagné de la réduction de l'eau à la surface de la pointe.

Le contrôle du scanner « closed-loop », assisté par ordinateur, permet de positionner et de déplacer très précisément la pointe. L'oxydation de la surface lors du déplacement de la pointe dessine des motifs à géométrie complexe formés de traits d'oxyde d'une hauteur de l'ordre du nanomètre et d'une largeur typique de l'ordre de la centaine de nanomètres. Une résolution de 50 nm de large peut être atteinte en contrôlant minutieusement les paramètres d'écriture.

Nous avons ensuite sélectivement dissout l'oxyde à l'aide d'acide fluorhydrique. Cela permet d'obtenir des motifs de silicium hydrogéné de taille nanométrique au sein d'une monocouche organique greffée de façon covalente à la surface du silicium. Il est possible d'utiliser la chimie du silicium pour développer ces motifs hydrogénés par exemple par hydrosilylation de molécules fonctionnelles. Nous avons choisi de réduire sélectivement un sel d'or afin d'obtenir des fils métalliques de taille nanométrique à la surface du silicium. Afin de diriger la formation d'or uniquement sur les motifs et de conserver leur résolution, il a été nécessaire de contrôler les conditions opératoires (temps de réaction, concentration, lumière).

Cette méthode de fabrication de surfaces nanostructurées utilise d'abord une approche descendante (« top-down ») en inscrivant le motif désiré à l'aide d'une pointe AFM conductrice. Ensuite, ces motifs ont été développés en milieux liquide par une approche ascendante (« bottom-up ») de structuration de surface. La technique de lithographie par AFM utilise une méthode séquentielle de réplication de motifs. Contrairement aux techniques photolithographiques utilisées à l'échelle industrielle, cette technique est très lente ($0,1 \mu\text{m}^2/\text{s}$), ce qui rend encore difficilement accessible l'obtention de dispositifs nanostructurés caractérisables par les techniques d'analyse de surfaces courantes (électrochimie, XPS). Par contre, la réduction du sel d'or est très rapide et à lieu simultanément sur l'ensemble de la surface utilisée. La sélectivité du dépôt et la taille des particules formées permettraient certainement de conserver une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Aussi, le microscope à force atomique (AFM) s'est révélé être un outil très performant pour l'étude de surfaces fonctionnelles. En effet, il peut être utilisé, dans les conditions ambiantes, pour analyser des surfaces isolantes ou conductrices. Il est également parfaitement approprié pour révéler des micro- et nanostructurations. L'utilisation de pointes conductrices augmente son utilité pour l'étude d'assemblages moléculaires sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices. Il est ainsi possible d'analyser les propriétés électroniques à une échelle nanométrique. L'interprétation des mesures à cette échelle est encore délicate. L'interface de contact entre la pointe et l'échantillon n'est pas bien connue et la présence d'eau à pression ambiante entraîne une variation de cette interface avec le champ électrique créé par la différence de potentiel appliquée entre la pointe et l'échantillon.

Néanmoins, les mesures macroscopiques, notamment par XPS et électrochimiques, sont suffisamment sensibles pour caractériser la composition chimique des monocouches supportées par des surfaces de silicium. Nous avons utilisé la complémentarité de ces trois méthodes (AFM, XPS et électrochimie) pour caractériser l'immobilisation de nano-objets (clusters de molybdène et nanotubes de carbone) ou de molécules électroactives (ferrocène).


Enfin, il est concevable de fabriquer des dispositifs ayant des composants de taille nanométrique en utilisant le microscope à force atomique comme outil de lithographie. Une solution pour obtenir rapidement de larges surfaces nanostructurées peut être d'utiliser un réseau de pointes en parallèle, il est ainsi possible de multiplier la vitesse d'écriture par le nombre de pointes employées. Par ailleurs, la multiplication d'étapes successives de structuration par voies descendante et ascendante permettrait d'obtenir des architectures complexes.

Annexe

Annexe : Traitement et analyse d'images AFM topographiques

1 – Traitement des données brutes

Les données enregistrées lors des mesures AFM nécessitent généralement un traitement logiciel avant d'être analysées. Nous présentons ici le traitement effectué de manière systématique permettant d'obtenir des images visuellement appréciables et dont les données sont manipulées au minimum afin de pouvoir être analysées. Le logiciel utilisé (Gwyddion 2.21) est un logiciel gratuit et Open Source disponible pour toute plateforme¹.

Si on observe les données brutes (figure A-1), il apparaît nettement que l'image est inclinée. Il s'agit alors de la mettre dans le plan de la surface. Pour cela, il suffit de soustraire le plan moyen de l'image (bouton  sous gwyddion).

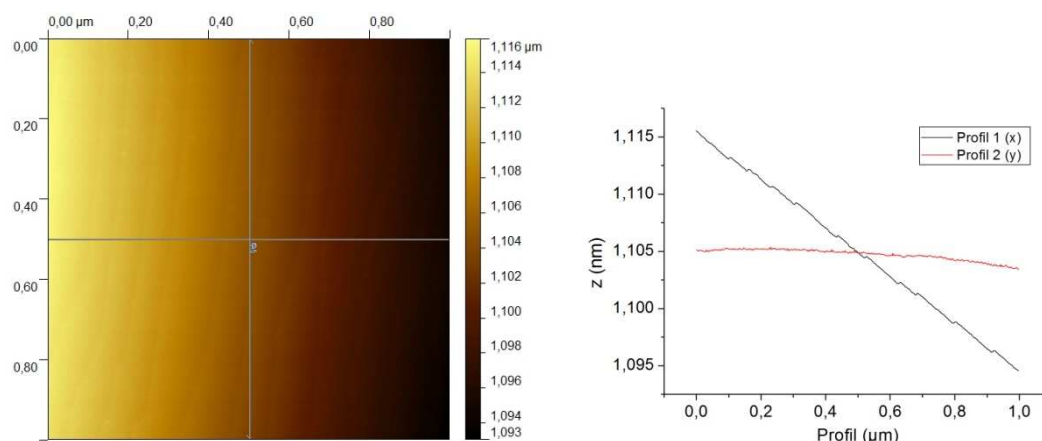



Figure A-1 – Image AFM brute (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

Ensuite, les différents profils enregistrés ont souvent un léger décalage (figure A-2), ce qui fait apparaître des stries dans le sens du balayage rapide de la surface. Il s'agit maintenant d'aligner les profils successifs en repositionnant leurs médianes au même niveau (bouton .

¹ <http://gwyddion.net/>

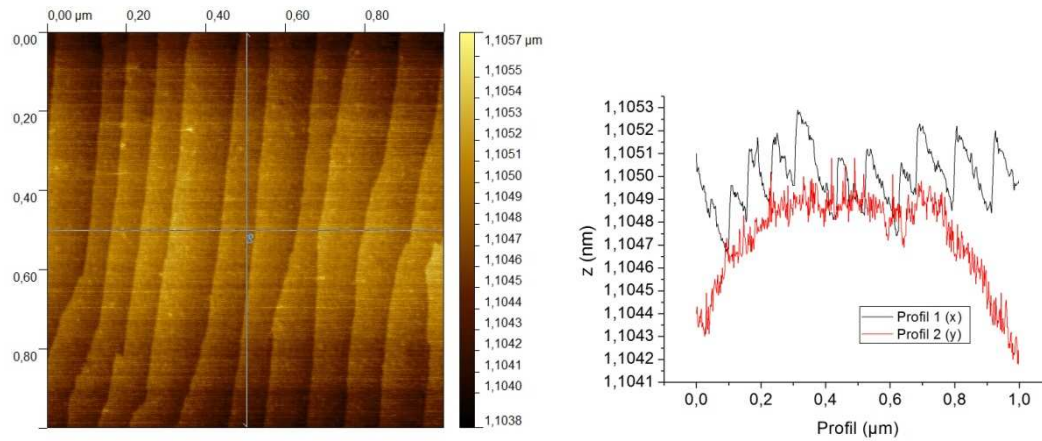


Figure A-2 – Image AFM remise dans le plan (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

Sur les surfaces très planes telles que les surfaces de silicium, on observe un bruit de fond régulier d'une fréquence de 50 Hz (figure A-3). Ce bruit provient de l'électronique du microscope, sa régularité permet de pouvoir le supprimer en filtrant la transformée de Fourier (figure A-4). Pour cela, une option de filtrage de FFT2D est disponible sur Gwyddion. Il s'agit de sélectionner l'ensemble de l'image de FFT2D et de sélectionner les tâches à supprimer.

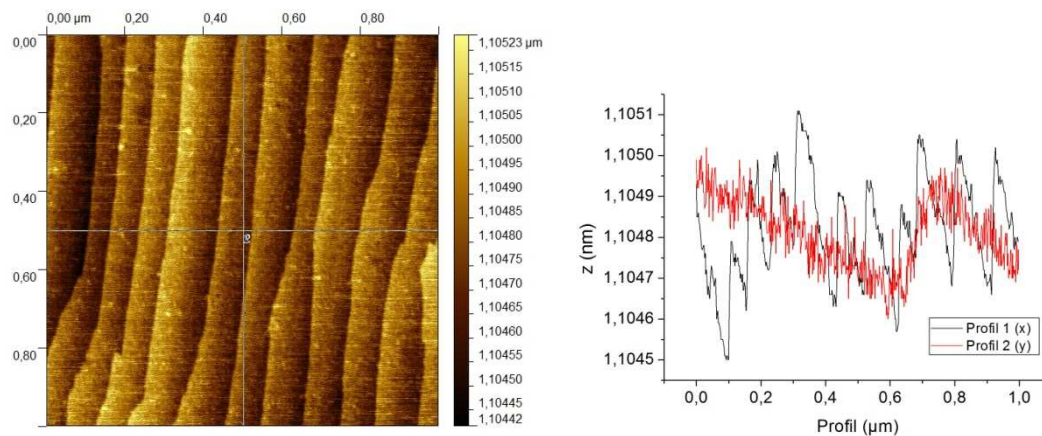


Figure A-3 – Image AFM après réalignement des profils (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

Nous remarquons la forme anisotrope de la tâche centrale qui provient de l'orientation régulière des terrasses ; Cette tâche est allongée dans une direction perpendiculaire à la direction des terrasses (la transformée de Fourier se situe dans l'espace réciproque).

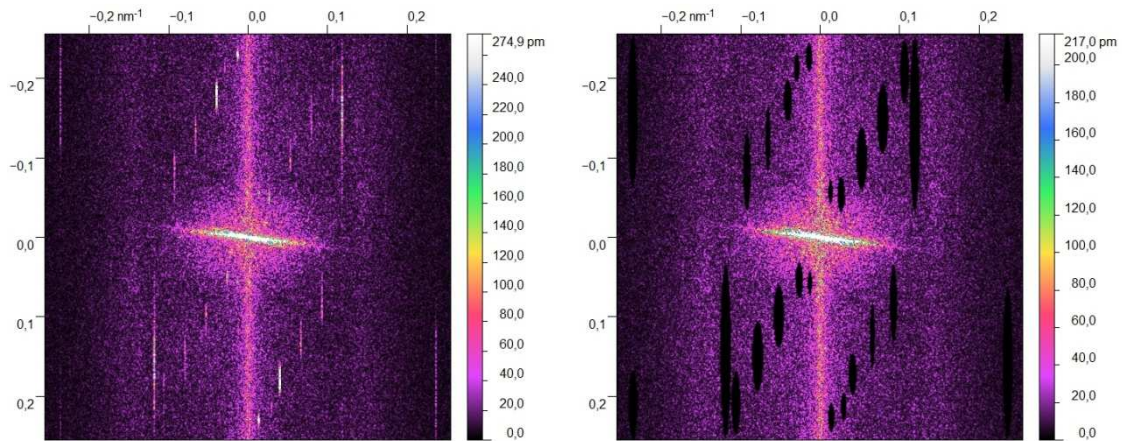



Figure A-4 – Transformée de Fourier de l'image AFM faisant nettement apparaître un bruit (gauche) puis après suppression du bruit (droite)

Après suppression du bruit électronique (figure A-5), il peut parfois y avoir eu des petits sauts de la pointe au cours de la mesure. Ceci se traduit par des lignes apparaissant sur l'image mais qui ne correspondent à aucune réalité physique. Il est possible de les supprimer avec le bouton . Le logiciel détecte ces défauts linéaires (dans le sens du balayage rapide), puis les remplace par une moyenne des données environnantes. Il faut donc surveiller l'effet de cet outil qui peut modifier largement les données enregistrées. Souvent, l'apport de cette correction est plus esthétique que scientifique.

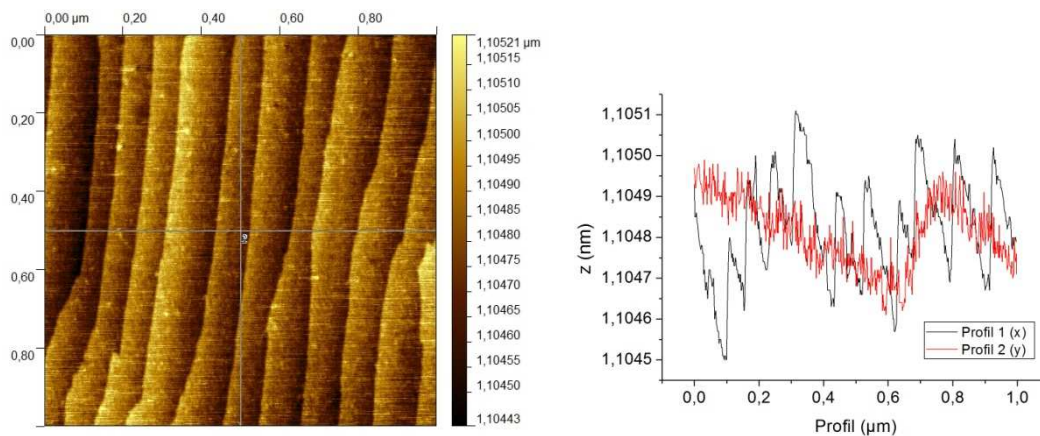


Figure A-5 – Image AFM corrigée (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

L'image et les données obtenues sont maintenant exploitables. Pour la présentation, nous repositionnerons l'origine de l'échelle en z au point le plus bas de l'image (figure A-6). Il existe d'autres outils de correction d'images mais, pour ne perdre aucune donnée au cours du traitement, il

faut les utiliser avec beaucoup de parcimonie. Nous noterons tout de même l'outil de suppression d'arrière-plan polynomial qui est une version plus développée de mise à niveau dans le plan (première étape présentée). Cet outil permet de calculer un polynôme qui sera soustrait à l'image afin de l'aplanir. Il est parfois utilisé pour des images assez larges (plus grandes que $10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

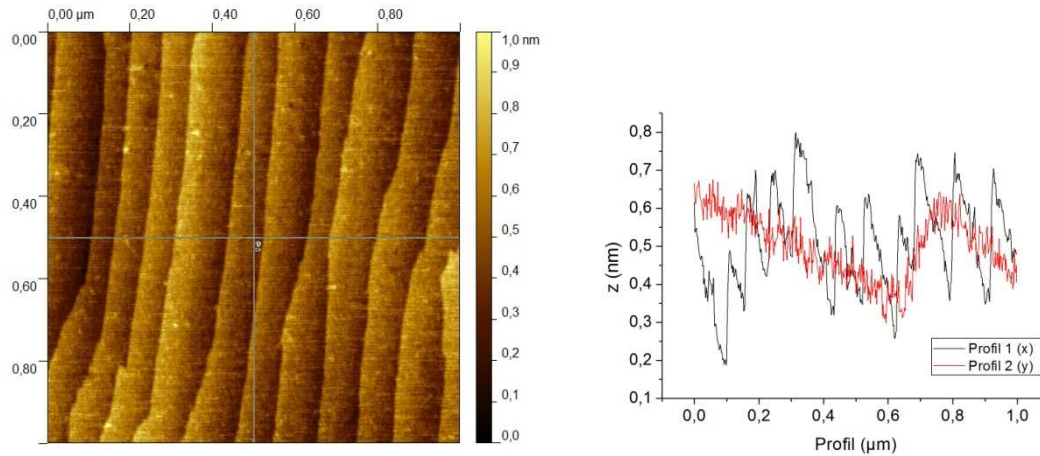


Figure A-6 – Image AFM exploitée (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

2 – Analyse des données

Les images AFM topographiques nous indiquent la morphologie de la surface étudiée à une échelle nanométrique. Pour caractériser nos surfaces de silicium (111) nous pouvons mesurer la hauteur de marche des terrasses sur un profil. Dans ce cas il s'agit d'une mesure extrêmement localisée. En plus d'apprécier visuellement la morphologie, il est possible de mesurer des informations sur l'orientation et la périodicité de motifs sur la transformée de Fourier bidimensionnelle (figure A-4). Il est parfois difficile d'obtenir des critères quantitatifs. Le but de cette partie est de présenter une analyse statistique de la morphologie.

Les images AFM sont constituées d'un ensemble de coordonnées tridimensionnelles ($x; y; z$). Les coordonnées dans le plan ($x; y$) sont définies par la résolution choisie lors de l'expérience. Typiquement, nous utilisons une résolution de 512 lignes constituées de 512 points. La mesure correspond à la hauteur (z) en chacun des points. L'étude de la distribution des hauteurs nous donne des caractéristiques quantifiées sur la morphologie de nos surfaces. Le logiciel calcule les dispersions moyennes et quadratiques des hauteurs correspondants respectivement aux coefficients de rugosité moyen (R_a) et quadratique (R_{rms}).

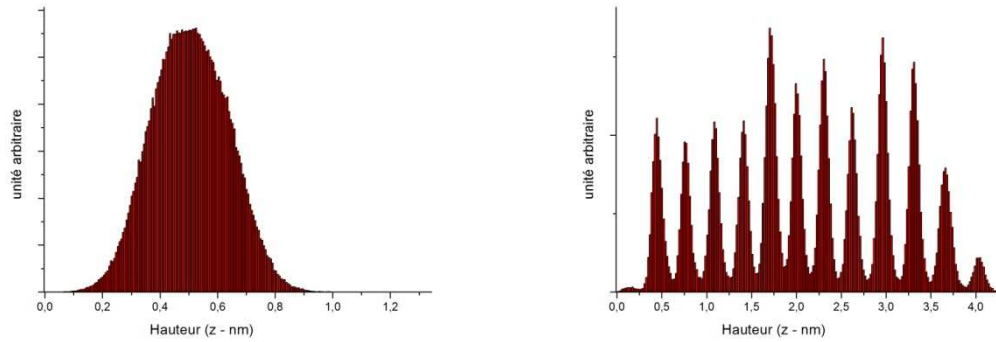


Figure A-7 – Distribution des hauteurs de la figure A-6 (gauche) et de la figure A-8 (droite)

La distribution des hauteurs à gauche de la figure A-7 représente la distribution des hauteurs de la figure A-6. Pour une surface aussi plane, cette distribution est représentée par une gaussienne, la largeur de cette gaussienne étant proportionnelle à sa rugosité. Il est possible de repositionner l'image topographique dans le plan des terrasses du silicium (figure A-8). Ainsi, chaque terrasse correspond à une hauteur (z). Sur la distribution des hauteurs de cette image, on observe alors une gaussienne pour chaque terrasse (à droite de la figure A-7). La hauteur de marche correspond à la distance entre deux maxima successifs et une moyenne de l'ensemble des marches est mesurable en divisant la distance entre deux maxima par le nombre de marches les séparant.

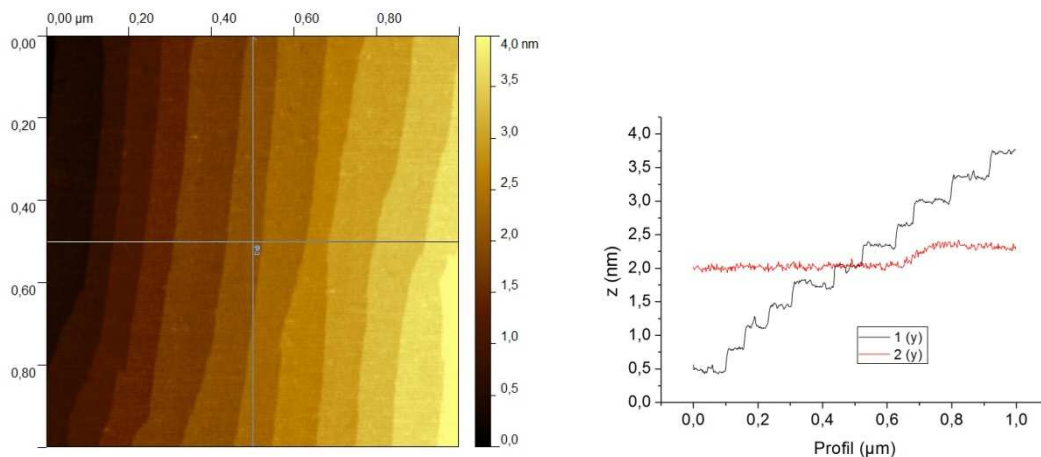


Figure A-8 – Image AFM mise dans le plan des terrasses (gauche) et profils horizontaux et verticaux (droite)

Un autre exemple de hauteur moyenne apparaissant sur la distribution des hauteurs permet d'avoir une valeur moyenne de l'épaisseur creusée sur la figure IV-4 par la méthode de « scratching ». En effet, si nous mesurons la marche sur un profil, elle peut varier arbitrairement d'un profil à un autre. C'est pourquoi nous cherchons à obtenir la hauteur de marche moyenne.

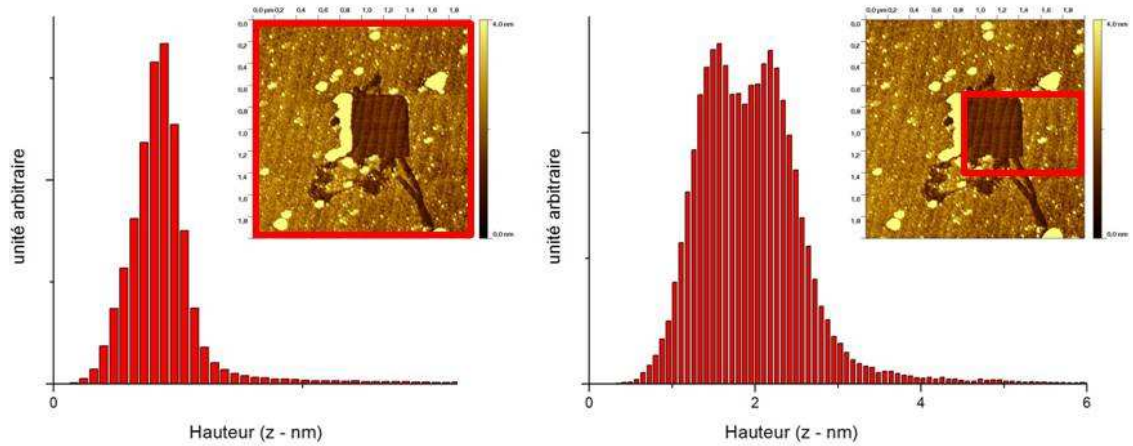


Figure A-9 – Distribution des hauteurs de l'image de droite de la figure IV-4 (gauche) et d'une sélection de cette image (droite)

La figure A-9 représente la distribution des hauteurs de l'image de droite de la figure IV-4. La zone creusée est trop petite par rapport au reste de la surface pour que l'on puisse la voir sur la distribution des hauteurs. Il faut que son aire soit au moins égale à un quart de l'aire totale. Pour cela, il faut agrandir l'image de manière à augmenter significativement le rapport entre l'aire « scratchée » et l'aire totale. Ainsi, la distribution des hauteurs fait apparaître deux maxima ; l'épaisseur creusée moyenne est donc la distance entre ces deux pics.